

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-149772

(P2004-149772A)

(43)公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51)Int.Cl.⁷

C08F 293/00
A61K 7/00
A61K 7/021
A61K 7/025
A61K 7/032

F I

C08F 293/00
A61K 7/00
A61K 7/021
A61K 7/025
A61K 7/032

テーマコード(参考)

4C083
4J026

審査請求有 請求項の数 81 O L 外国語出願 (全 138 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2003-336449(P2003-336449)	(71)出願人	391023932
(22)出願日	平成15年9月26日(2003.9.26)		ロレアル
(31)優先権主張番号	0211949		L'OREAL
(32)優先日	平成14年9月26日(2002.9.26)		フランス国パリ、リュ ロワイヤル 14
(33)優先権主張国	フランス(FR)	(74)代理人	100064908
(31)優先権主張番号	0306121		弁理士 志賀 正武
(32)優先日	平成15年5月21日(2003.5.21)	(74)代理人	100108578
(33)優先権主張国	フランス(FR)		弁理士 高橋 詔男
		(74)代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74)代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74)代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ブロックポリマー及びそのブロックポリマーを含む化粧品組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】新規ブロックポリマーを含む化粧品組成物の提供。

【解決手段】互いに非混和性で、異なるガラス転移温度(T_g)を有する、少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックを含み、第1および第2のブロックは、第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと第2ブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されており、2より大きい多分散性指標Iを有するポリマーであり、第1のブロックが、a) 40°C以上の T_g を有するブロック、b) 20°C以下の T_g を有するブロック、c) 20°C~40°Cの T_g を有するブロックから選択され、第2のブロックが第1のブロックとは異なるカテゴリa)、b)またはc)から選択される構造を有する新規ブロックポリマーとそれを含む化粧品組成物。

10

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに非混和性で、異なるガラス転移温度 (T_g) を有する、少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、

前記第1及び第2のブロックは、前記第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと前記第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されており、

2より大きい多分散性指標 I を有するポリマー。

【請求項 2】

前記第1のブロックが、

10

- a) 40°C 以上の T_g を有するブロック、
 - b) 20°C 以下の T_g を有するブロック、
 - c) 20°C から 40°C の間の T_g を有するブロック
- から選択され、

前記第2のブロックが前記第1のブロックとは異なるカテゴリー a)、b) 又は c) から選択される、請求項1記載のポリマー。

【請求項 3】

40°C 以上の T_g を有するブロックが、全て又は部分的に、 40°C 以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの1以上から誘導される、請求項1又は2記載のポリマー。

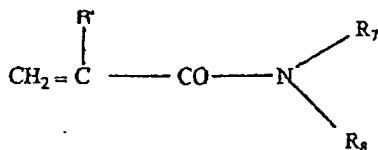
20

【請求項 4】

対応するホモポリマーが 40°C 以上のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

- 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ (式中、 R_1 は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の1から4の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、 R_1 は C_4 から C_{1-2} シクロアルキル基を表す) のメタクリレート、
- 式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ (式中、 R_2 は、イソボルニルアクリレート基等の C_4 から C_{1-2} シクロアルキル基又はtert-ブチル基を表す) のアクリレート、
- 式

【化1】



30

(式中、 R_7 及び R_8 は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐 C_{1-2} アルキル基を表し；或いは、 R_7 はHを表し、且つ、 R_8 は1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。R'はH又はメチルを表す) の(メタ)アクリルアミド、

一 並びに、これらの混合物

40

のモノマーから選択される、請求項3記載のポリマー。

【請求項 5】

対応するホモポリマーが 40°C 以上のガラス転移温度を有するモノマーがメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項3又は4記載のポリマー。

【請求項 6】

前記 20°C 以下の T_g を有するブロックが、全て又は部分的に、 20°C 以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの1以上から誘導される、請求項2記載のポリマー。

【請求項 7】

50

対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

- 式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_3$ (式中、 R_3 は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の $\text{C}_1-\text{C}_{1,2}$ 非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する) のアクリレート、
- 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$ (式中、 R_4 は、直鎖又は分岐の $\text{C}_6-\text{C}_{1,2}$ 非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する) のメタクリレート、
- 式 $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (式中、 R_5 は、直鎖又は分岐 $\text{C}_4-\text{C}_{1,2}$ アルキル基を表す) のビニルエステル、
- $\text{C}_4-\text{C}_{1,2}$ アルコール及びビニルアルコールエーテル、
- N-オクチルアクリルアミド等の $N-(\text{C}_4-\text{C}_{1,2})$ アルキルアクリルアミド
- 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項 6 記載のポリマー。

【請求項 8】

対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーがアルキル鎖（但し、tert-ブチル基は除く）が1から10の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される、請求項 6 又は 7 記載のポリマー。

【請求項 9】

20℃から40℃の間の T_g を有するブロックが、全て又は部分的に、20℃から40℃の間のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される 20 、請求項 2 記載のポリマー。

【請求項 10】

20℃から40℃の間の T_g を有するブロックが、全て又は部分的に、対応するホモポリマーが40℃以上の T_g を有するモノマー、並びに、対応するホモポリマーが20℃以下の T_g を有するモノマーから誘導される、請求項 9 記載のポリマー。

【請求項 11】

20℃から40℃の間の T_g を有するブロックが、全て又は部分的に、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、ブチルアクリレート及び 2-エチルヘキシルアクリレート、並びに、これらの混合物から選択されるモノマーから誘導される、請求項 9 又は 10 記載のポリマー。 30

【請求項 12】

互いに非混和性の、少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、

前記第1のブロックは40℃以上のガラス転移温度 (T_g) を有し、

前記第2のブロックは20℃以下のガラス転移温度を有し、

前記第1及び第2のブロックは、前記第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと前記第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されており、

2より大きい多分散性指標 I を有するポリマー。

【請求項 13】

前記第1のブロックが、全て又は部分的に、40℃以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 12 記載のポリマー。 40

【請求項 14】

前記第1のブロックが、40℃以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるコポリマーである、請求項 12 記載のポリマー。

【請求項 15】

対応するホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

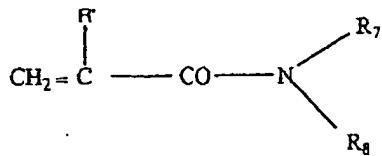
- 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$ (式中、 R_1 は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の 1 から 4 の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、 R_1 は C_4 から $\text{C}_{1,2}$ シクロアルキル基を表す) のメタクリレート、

- 式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ (式中、 R_2 は、イソボルニル基等の C_4 から $\text{C}_{1,2}$ シ 50

クロアルキル基又はtert-ブチル基を表す)のアクリレート、

一式

【化2】



(式中、 R_7 及び R_8 は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキル基を表し；或いは、 R_7 はHを表し、且つ、 R_8 は1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。 R' はH又はメチルを表す)の(メタ)アクリルアミド、

10

一並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項13又は14記載のポリマー。

【請求項16】

対応するホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するモノマーがメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項13乃至15のいずれかに記載のポリマー。

20

【請求項17】

前記第1のブロックの割合がポリマーの重量の20から90%、好ましくは30から80%、より好ましくは50から70%の範囲である、請求項12乃至16のいずれかに記載のポリマー。

【請求項18】

前記第2のブロックが、全て又は部分的に、20℃以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの1以上から誘導される、請求項12乃至17のいずれかに記載のポリマー。

30

【請求項19】

前記第2のブロックが、20℃以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるホモポリマーである、請求項12乃至18のいずれかに記載のポリマー。

【請求項20】

対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーが下記:

一式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_3$ (式中、 R_3 は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する)のアクリレート、

一式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$ (式中、 R_4 は、直鎖又は分岐の $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する)のメタクリレート、

一式 $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (式中、 R_5 は、直鎖又は分岐 $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ アルキル基を表す)のビニルエステル、

40

— $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ アルコール及びビニルアルコールエーテル、

— N -オクチルアクリルアミド等の $\text{N} - (\text{C}_4 - \text{C}_{12})$ アルキルアクリルアミド

—並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項18又は19記載のポリマー。

【請求項21】

対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーがアルキル鎖(但し、tert-ブチル基は除く)が1から10の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される、請求項18乃至20のいずれかに記載のポリマー。

【請求項22】

50

20 °C 以下の T_g を有する前記第 2 のブロックの割合がポリマーの重量の 5 から 75 %、好ましくは 15 から 50 %、より好ましくは 25 から 45 % の範囲である、請求項 12 乃至 21 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 23】

互いに非混和性の少なくとも第 1 のブロックと少なくとも第 2 のブロックとを含み、

前記第 1 のブロックは 20 °C から 40 °C の間のガラス転移温度 (T_g) を有し、

前記第 2 のブロックは 20 °C 以下の T_g 又は 40 °C 以上の T_g を有し、

前記第 1 及び第 2 のブロックは、前記第 1 のブロックの少なくとも 1 つの構成モノマーと前記第 2 のブロックの少なくとも 1 つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されており、

2 より大きい多分散性指標 I を有するポリマー。

【請求項 24】

20 °C から 40 °C の間の T_g を有する前記第 1 のブロックが、全て又は部分的に、20 °C から 40 °C の間のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 23 記載のポリマー。

【請求項 25】

20 °C から 40 °C の間の T_g を有する前記第 1 のブロックが、対応するホモポリマーが 40 °C 以上の T_g を有するモノマーと、対応するホモポリマーが 20 °C 以下の T_g を有するモノマーから誘導されるコポリマーである、請求項 23 又は 24 記載のポリマー。

【請求項 26】

20 °C から 40 °C の間の T_g を有する前記第 1 のブロックが、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、ブチルアクリレート、及び、2-エチルヘキシルアクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項 23 乃至 25 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 27】

20 °C から 40 °C の間の T_g を有する前記第 1 のブロックの割合がポリマーの重量の 10 から 85 %、好ましくは 30 から 80 %、より好ましくは 50 から 70 % の範囲である、請求項 23 乃至 26 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 28】

40 °C 以上の T_g を有する前記第 2 のブロックが、全て又は部分的に、40 °C 以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 23 乃至 27 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 29】

40 °C 以上の T_g を有する前記第 2 のブロックが、40 °C 以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるホモポリマーである、請求項 23 乃至 28 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 30】

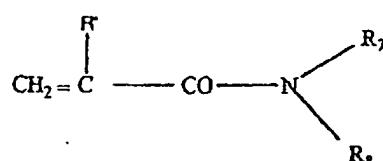
対応するホモポリマーが 40 °C 以上のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

- 式 CH₂=C(CH₃)-COOR₁ (式中、R₁ は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の 1 から 4 の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、R₁ は C₄ から C₁₂ シクロアルキル基を表す) のメタクリレート、

- 式 CH₂=CH-COOR₂ (式中、R₂ は、イソボルニルアクリレート等の C₄ から C₁₂ シクロアルキル基又は tert-ブチル基を表す) のアクリレート、

- 式

【化 3】



10

20

30

40

50

(式中、R₇ 及び R₈ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐 C₁ - C₁₂ アルキル基を表し；或いは、R₇ は H を表し、且つ、R₈ は 1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。R' は H 又はメチルを表す) の (メタ) アクリルアミド。

一 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項 27 乃至 29 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 31】

対応するホモポリマーが 40 °C 以上のガラス転移温度を有するモノマーがメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びイソボルニル (メタ) アクリレート、並びに、これら 10 の混合物から選択される、請求項 27 乃至 30 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 32】

40 °C 以上の T_g を有する前記第 2 のブロックの割合がポリマーの重量の 10 から 85 % 、好ましくは 20 から 70 % 、より好ましくは 30 から 70 % の範囲である、請求項 28 乃至 31 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 33】

20 °C 以下の T_g を有する前記第 2 のブロックが、全て又は部分的に、20 °C 以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 2 20 乃至 27 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 34】

20 °C 以下の T_g を有する前記第 2 のブロックが、20 °C 以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるホモポリマーである、請求項 23 乃至 2 7 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 35】

対応するホモポリマーが 20 °C 以下のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

— 式 CH₂ = CH - COOR₃ (式中、R₃ は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の C₁ - C₁₂ 非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する) のアクリレート、

— 式 CH₂ = C (CH₃) - COOR₄ (式中、R₄ は、直鎖又は分岐の C₆ - C₁₂ 非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する) のメタクリレート、

— 式 R₅ - CO - O - CH = CH₂ (式中、R₅ は、直鎖又は分岐 C₄ - C₁₂ アルキル基を表す) のビニルエステル、

— C₄ - C₁₂ アルコール及びビニルアルコールエーテル、

— N-オクチルアクリルアミド等の N - (C₄ - C₁₂) アルキルアクリルアミド

— 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項 33 又は 34 記載のポリマー。

【請求項 36】

そのホモポリマーが 20 °C 以下のガラス転移温度を有するモノマーが、アルキル鎖 (但し、tert-ブチル基は除く) が 1 から 10 の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される、請求項 33 乃至 35 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 37】

20 °C 以下のガラス転移温度を有する前記ブロックの割合がポリマーの重量の 20 から 9 0 % 、好ましくは 30 から 80 % 、より好ましくは 50 から 70 % の範囲である、請求項 33 乃至 36 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 38】

前記第 1 のブロック及び / 又は第 2 のブロックが少なくとも 1 つの追加のモノマーを含む、請求項 1 乃至 37 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 39】

前記追加のモノマーが、親水性モノマー及び 1 以上のケイ素原子を含むエチレン性不飽和

モノマー、並びに、これらの混合物から選択される、請求項 3 8 記載のポリマー。

【請求項 4 0】

前記追加のモノマーが、

— 少なくとも 1 つのカルボン酸又はスルホン酸官能性を含むエチレン性不飽和モノマー

、

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$ (式中、 R_6 は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の 1 から 4 の炭素原子を含む直鎖又は分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基 (例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート又は 2-ヒドロキシエチルメタクリレート) 及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 又は F) (例えば、トリフルオロエチルメタクリレート) から選択される 1 以上の置換基で置換されている) のメタクリレート、

10

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$ (式中、 R_9 は、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が任意に介在する直鎖又は分岐 $\text{C}_6 - \text{C}_{1-2}$ アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 又は F) から選択される 1 以上の置換基で置換されている) のメタクリレート、

— 式 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ (式中、 R_{10} はヒドロキシル基 (例えば、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート) 及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 又は F) から選択される 1 以上の置換基で置換されている直鎖又は分岐 C_{1-2} アルキル基を表し、或いは、 R_{10} は、例えばメトキシ-POE 等の 5 から 30 回のオキシエチレン単位の繰り返しを有する ($\text{C}_1 - \text{C}_{1-2}$) アルキル-O-POE (ポリオキシエチレン) を表し、或いは、 R_{10} は、5 から 30 のエチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン化基を表す) のアクリレート、

20

— 少なくとも 1 つの第 3 級アミン官能性を含むエチレン性不飽和モノマー、及び、

— これらの混合物

から選択される請求項 3 8 又は 3 9 記載のポリマー。

【請求項 4 1】

前記追加のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸及びトリフルオロエチルメタクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項 3 8 乃至 4 0 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 2】

30

前記追加のモノマーが、前記第 1 及び / 又は第 2 のブロックの全重量に対して、1 から 30 重量 % を占める、請求項 3 8 乃至 4 1 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 3】

前記第 1 及び第 2 のブロックのそれぞれが、(メタ) アクリル酸エステルから選択される少なくとも 1 つのモノマー、及び、最終的に (メタ) アクリル酸から選択される少なくとも 1 つのモノマー並びにそれらの混合物を含む、請求項 1 乃至 4 2 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 4】

前記第 1 及び第 2 のブロックのそれぞれが、アクリル酸から選択される少なくとも 1 つのモノマー、(メタ) アクリル酸、及び、最終的に (メタ) アクリル酸から選択される少なくとも 1 つのモノマー、並びに、これらの混合物から全体的に誘導される、請求項 1 乃至 4 3 のいずれかに記載のポリマー。

40

【請求項 4 5】

前記第 1 及び第 2 のブロックのガラス転移温度の差が 10 °C、好ましくは 20 °C、より好ましくは 30 °C、更により好ましくは 40 °C より大きい、請求項 1 乃至 4 4 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 6】

前記中間ブロックが前記第 1 及び第 2 のブロックのガラス転移温度の間のガラス転移温度を有する、請求項 1 乃至 4 5 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 7】

50

2. 5 以上、好ましくは 2. 8 以上の多分散性指標を有する、請求項 1 乃至 4 6 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 8】

2. 8 から 6 の間の多分散性指標を有する、請求項 1 乃至 4 7 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 4 9】

重量平均分子量 (M_w) が 3 0 0 0 0 以下である、請求項 1 乃至 4 8 のいずれかに記載のポリマー。 10

【請求項 5 0】

重量平均分子量 (M_w) が 3 5 0 0 0 から 2 0 0 0 0 0 、好ましくは 4 5 0 0 0 から 1 5 0 0 0 の範囲である、請求項 1 乃至 4 9 のいずれかに記載のポリマー。 10

【請求項 5 1】

数平均分子量 (M_n) が 7 0 0 0 0 以下である、請求項 1 乃至 5 0 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 5 2】

数平均分子量 (M_n) が 1 0 0 0 0 から 6 0 0 0 0 、好ましくは 1 2 0 0 0 から 5 0 0 0 の間である、請求項 1 乃至 5 1 のいずれかに記載のポリマー。 20

【請求項 5 3】

pH 調整のない室温 (25°C) で、水、又は、水及び 2 から 5 の炭素原子を有する直鎖又は分岐低級モノアルコールの混合物中に少なくとも 1 重量 % の活性物質含量まで溶解しない、請求項 1 乃至 5 2 のいずれかに記載のポリマー。 20

【請求項 5 4】

エラストマーではない、請求項 1 乃至 5 3 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 5 5】

皮膜形成性の鎖状ブロックエチレンポリマーである、請求項 1 乃至 5 4 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 5 6】

請求項 1 乃至 5 5 のいずれかに記載のポリマーの製造方法であって、下記の工程：

一 重合溶媒の一部を適切な反応器に導入して重合に適當な温度に達するまで加熱する工程、 30

一 前記温度に到達すると、重合開始剤の存在下で、前記第 1 のブロックの構成モノマーを導入する工程、

一 90 % の最大転換度に相当する時間 T の後に、前記第 2 のブロックの構成モノマー及び重合溶媒の残りを導入する工程、

一 この混合物を T' 時間の間反応させ、その後、混合物を室温へ冷却する工程、

一 前記重合溶媒に溶解しているポリマーを得る工程

を含む、製造方法。

【請求項 5 7】

前記重合温度が 60 から 120 °C である、請求項 5 6 記載の製造方法。

【請求項 5 8】

請求項 1 乃至 5 5 のいずれかに記載のポリマーを含む化粧品組成物。 40

【請求項 5 9】

0. 1 から 6 0 重量 % 、好ましくは 5 から 5 0 重量 % 、より好ましくは 1 0 から 4 0 重量 % のポリマー活性物質を含む、請求項 5 8 記載の化粧品組成物。

【請求項 6 0】

生理学的に許容可能な媒体を含む、請求項 5 8 又は 5 9 記載の組成物。

【請求項 6 1】

前記生理学的に許容可能な媒体が、

水、並びに、

アルコール (特に 2 から 5 の炭素原子を含む直鎖又は分岐低級モノアルコール、例えばエ 50

タノール、イソプロパノール又はn-プロパノール)、並びに、ポリオール(例えばグリセロール、ジグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール又はペンチレングリコール、及び、ポリエチレングリコール)等の親水性有機溶媒と水との混合物を含む、請求項58乃至60のいずれかに記載の組成物。

【請求項62】

室温で液体又は固体の、動物、植物、鉱物又は合成起源の脂肪物質からなる脂肪相をも含む、請求項58乃至61のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項63】

1以上の化粧品的に許容可能な有機溶媒をも含む、請求項58乃至62のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項64】

可塑剤及び凝集剤から選択される1以上の補助皮膜形成剤をも含む、請求項58乃至63のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項65】

水溶性染料、及び、顔料、真珠光沢顔料及びフレーク等の粉体染料から選択される1以上の染料をも含む、請求項58乃至64のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項66】

フィラーをも含む、請求項58乃至65のいずれかに記載の組成物。

【請求項67】

ビタミン、増粘剤、微量元素、軟化剤、金属イオン隔離剤、香料、酸性化剤、塩基性化剤、保存剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、抗酸化剤、抜け毛防止剤、抗ふけ剤、プロペラント、及び、これらの混合物から選択される1以上の成分をも含む、請求項58乃至66のいずれかに記載の化粧品組成物。

20

【請求項68】

懸濁液、分散液、溶液、ゲル、エマルション、特に水中油型(O/W)エマルション、油中水型(W/O)エマルション、又は、多相エマルション(W/O/W又はポリオール/O/W又はO/W/Oエマルション)の形態にある、クリーム、ムース、ベシクル、特にイオン性又は非イオン性脂質の分散物、二相又は多相ローション、スプレー、パウダー、又は、ペースト、特にソフトペースト又は無水ペーストの形状の、請求項58乃至67のいずれかに記載の化粧品組成物。

30

【請求項69】

ケラチン物質のメークアップ又はケア組成物である、請求項58乃至68のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項70】

ヘアケア製品である、請求項58乃至68のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項71】

マニキュアである、請求項58乃至69のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項72】

リップメークアップ製品である、請求項58乃至69のいずれかに記載の化粧品組成物。

40

【請求項73】

目のメークアップ製品である、請求項58乃至69のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項74】

肌のメークアップ製品である、請求項58乃至69のいずれかに記載の化粧品組成物。

【請求項75】

前記ブロックポリマーが50℃から100℃の範囲のガラス転移温度を有するブロック、及び、-100℃から0℃の範囲のガラス転移温度を有するブロックを含む、請求項74記載の組成物。

【請求項76】

前記ブロックポリマーが、

(i)-40℃以上、例えば0から20℃、のTgを有する、イソボルニルアクリレート

50

/イソブチルメタクリレートコポリマーである第1のブロック、
- 20℃以下、例えば-85から-55℃、のTgを有する、2-エチルヘキシルアクリレートホモポリマーである第2のブロック、及び
- イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである、中間ブロック

を含むブロックポリマー；並びに

- (ii)- 40℃以上、例えば60から90℃、のTgを有する、イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレートコポリマーである第1のブロック、
- 20℃以下、例えば-35から-5℃、のTgを有する、イソブチルアクリレートホモポリマーである第2のブロック、及び
- イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/イソブチルアクリレートランダムコポリマーである、中間ブロック

を含むブロックポリマー

から選択される、請求項74記載の組成物。

【請求項77】

追加の皮膜形成ポリマーを含む、請求項1乃至76のいずれかに記載の組成物。

【請求項78】

ワックス、ペースト状脂肪物質及びガム、並びにこれらの混合物から選択される室温で固体の脂肪物質を含む、請求項1乃至77のいずれかに記載の組成物。

【請求項79】

請求項58乃至78のいずれかに記載の化粧品組成物をケラチン物質に塗布することを含む、ケラチン物質のメーカーアップ又はケア美容方法。

【請求項80】

請求項1乃至57のいずれかに記載のポリマーの、化粧品組成物の保持力改善剤としての、該組成物中における使用。

【請求項81】

改善された保持力特性を有する組成物中における、請求項1乃至57のいずれかに記載のポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は特定の構造の新規ポリマーに関する。

【0002】

本発明は、また、そのようなポリマーを含む化粧品組成物にも関する。

【背景技術】

【0003】

従来より、様々なタイプのポリマーが、それらが化粧品組成物に与える様々な特性を考慮して化粧品組成物中で使用されている。

【0004】

それらは、例えばマニキュア等の、皮膚、唇又は外皮のメーカーアップ又はケア組成物、または、ヘアケア組成物中で使用されている。

【0005】

しかし、非混和性（非相容性、非適合性）の2つのポリマー、すなわち同一の溶媒に同一の組成で混和しない2つのポリマーを使用すると、ポリマーの非混和性の結果、配合者は相分離又はデカンテーションの問題に直面し、一般に不均一な組成物の製造という問題が生じる。これらの問題は、組成物中において前記ポリマーを相互に混和性とする化合物の存在によってのみこれまで解決してきたようである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0006】

本発明の目的は、組成物、特に化粧品組成物中に配合されたときに、該組成物が先行技術の組成物の欠点、制限、欠陥及び不利益を回避することを可能とするポリマーを提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、この目的は、相互に非混和性であり異なるガラス転移温度 (T_g) を有する少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、前記第1のブロックの構成モノマーの少なくとも1つと、前記第2のブロックの構成モノマーの少なくとも1つとを含む中間セグメントを介して前記第1のブロックと前記第2のブロックが一緒に連結され、2より大きい多分散性指標 I を有するポリマー（以下、「ブロックポリマー」とも称する）によって達成される。なお、「『少なくとも』1つのブロック」の表現は1以上のブロックを意味する。10

【0008】

「相互に非混和性であるブロック」の表現は、前記第1のブロックから形成されたポリマーと前記第2のブロックから形成されたポリマーの混合物が、 25°C 及び大気圧 (10^5 Pa) で、ブロックポリマーの主要重合有機溶媒中において、混合物（ポリマー + 溶媒）の全重量の5重量%以上のポリマー含量で、非混和性であることを意味し、そこでは、i) 前記混合物中のポリマー含量は $10/90$ から $90/10$ の範囲の対応重量比であり、ii) 第1及び第2のブロックに対応するポリマーのそれぞれはブロックポリマーの平均質量 $+/- 15\%$ に等しい平均平均モル質量（重量平均又は数平均モル質量）を有する。20

【0009】

「主要重合有機溶媒」とは、重合溶媒の混合物の場合は、その複数の有機重合溶媒の全重量に対して最高の含量を有する重要溶媒を意味する。重合溶媒の混合物であって同一の重量比で2つ以上の溶媒が存在する場合は、前記ポリマー混合物は少なくとも1つの溶媒に非混和性である。重合溶媒が单一の溶媒からなる場合は、前記溶媒は主要溶媒である。

【0010】

これらの新規ポリマーを化粧品組成物中に導入することにより、以下で詳細に説明されるこれらのポリマーが非常に有利な化粧特性を有することを本出願人は見出した。一般に、これらのポリマーは高固体含量で、典型的には組成物の全重量の10重量%より多く、組成物に導入され、非常に配合が容易である。ヘアケア製品に使用される場合は、このポリマーはスタイリング力と柔軟性の両者を改善する。このポリマーは使用者に不快感を感じさせることなく、マニキュアの衝撃強度を増大させ、広範な様々なメーカーアップ組成物の保持力を改善する。30

【0011】

本発明の主題は、そのようなポリマーを含む化粧品組成物である。

【0012】

本発明の他の主題は、本発明の化粧品組成物のケラチン物質への塗布を含む、ケラチン物質のメーカーアップ又はケア美容方法である。

【0013】

本発明は、また、化粧品組成物における該組成物の保持力改善剤としての本発明のポリマーの使用にも関する。

【0014】

最後に、本発明は、改善された保持力特性を有する組成物中における本発明のポリマーの使用に関する。

【0015】

本発明のブロックポリマーは有利には皮膜形成性直鎖ブロックエチレンポリマーである。

【0016】

「エチレンポリマー」の用語は、エチレン性不飽和を含むモノマーの重合によって得ら50

れるポリマーを意味すると理解される。「ブロックポリマー」の用語は、少なくとも2つの異なるブロックを含むポリマー、好ましくは少なくとも3つの分離したブロックを含むポリマーを意味すると理解される。ポリマーとは直鎖構造を有する重合体である。対照的に、非直鎖構造を有する重合体は、例えば、分岐、スター、グラフト又は他の構造を有するポリマーである。

【0017】

「皮膜形成（性）ポリマー」の用語は、それ自体で又は皮膜形成助剤の存在下で、特にケラチン物質等の基体に付着する連続皮膜を形成可能なポリマーを意味すると理解される。

【0018】

本発明のポリマーは、好ましくは、その骨格中にケイ素原子を含まない。「骨格」の用語は、ポリマーの主鎖を意味し、ペンドント位の側鎖を意味しない。

【0019】

好ましくは、本発明のポリマーは非水溶性である。換言すれば、該ポリマーは、pH調整のない室温（25℃）で、1重量%未満の活性物質含量で、水又は2から5の炭素原子を有する直鎖又は分岐低級モノアルコール（エタノール、イソプロパノール又はn-プロパノール）と水との混合物に溶解しない。

【0020】

「親水性有機溶媒」の表現は、アルコール、特に、2から5の炭素原子を有する直鎖又は分岐低級モノアルコールを意味し、例えば、エタノール、イソプロパノール又はn-プロパノールであり、または、ポリオールを意味し、例えば、グリセロール、ジグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール及びペンチレングリコール、並びに、ポリエチレングリコールであり、または、親水性C₂エーテル及びC₂-C₄アルデヒドを意味する。

【0021】

本発明のポリマーは、好ましくはエラストマーではない。

【0022】

「非エラストマー性ポリマー」の表現は、伸長ストレス（例えば元の長さの30%の伸び）をかけたときに、解放してもほぼその元の長さに戻らないポリマーを意味する。

【0023】

特に、「非エラストマー性ポリマー」は、30%の伸びを受けたときに、R_i < 50%の即時回復とR_{2h} < 70%の遅延回復を有するポリマーを意味する。好ましくは、R_i < 30%且つR_{2h} < 50%である。

【0024】

より具体的には、ポリマーのエラストマー性は下記のプロトコルに従って決定される。

【0025】

ポリマーをテフロン（登録商標）被覆された型に注型し、23±5℃に調整された周囲条件及び50±10%の相対湿度の下で7日間乾燥することによってポリマーフィルムを調製する。

【0026】

こうして得られた約100μmの厚みのフィルムを15mm幅及び80mm長さの長方形の標本に切断（例えばパンチを使用して）する。

【0027】

乾燥操作と同じ温度及び湿度条件下で、このサンプルにZwickの名称で市販の機械を用いて引張りストレスをかける。

【0028】

標本は50mm/分の速度で引っ張られ、挟み口の間の距離は50mmとされるが、これは標本の初期長（l₀）に相当する。

【0029】

即時回復R_iは以下の方法で測定される。

10

20

30

40

50

- 標本を 30% (ε_{max})、すなわちその初期長 (l_0) の約 0.3 倍伸長させる
- 引張り速度に等しい回復速度(すなわち 50 mm/分)を適用することによってストレスを解放し、0 ストレス (ε_i) に戻った後に、標本の残留伸び率を測定する

【0030】

即時回復率 (R_i) は次式で与えられる: $R_i = ((\varepsilon_{max} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{max}) \times 100$

【0031】

遅延回復を決定するためには、0 ストレスに戻った 2 時間後に、標本の残留伸度率 (ε_{2h}) を測定する。

【0032】

遅延回復率 (R_{2h}) は次式で与えられる: $R_{2h} = ((\varepsilon_{max} - \varepsilon_{2h}) / \varepsilon_{max}) \times 100$

【0033】

本発明のポリマーは、互いに非混和性で、異なるガラス転移温度 (T_g) を有する、少なくとも第 1 のブロックと少なくとも第 2 のブロックとを含み、前記第 1 及び第 2 のブロックは、前記第 1 のブロックの少なくとも 1 つの構成モノマーと前記第 2 のブロックの少なくとも 1 つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されており、該ポリマーは 2 より大きい多分散性指標 I を有する。

【0034】

上記及び下記において「第 1」と「第 2」のブロックの用語は、ポリマーの構造中における当該ブロックの順序条件を何ら規定するものではない。

20

【0035】

前記ポリマーの多分散性 I は数平均質量 M_n に対する重量平均質量 M_w の比に等しい。

【0036】

重量平均 (M_w) 及び数平均 (M_n) モル質量はゲル浸透液体クロマトグラフィー (THF 溶媒、直鎖ポリスチレン基準で確立された補正カーブ、屈折測定器) で測定される。

【0037】

本発明のポリマーの重量平均分子量 (M_w) は好ましくは 300000 以下であり、例えば、350000 から 200000、好ましくは 450000 から 150000 の範囲である。

【0038】

本発明のポリマーの数平均質量 (M_n) は好ましくは 70000 以下であり、例えば、100000 から 60000、好ましくは 12000 から 50000 の間である。

30

【0039】

好ましくは、本発明のポリマーの多分散性指標は、2 より大きく、例えば 2 から 9 の範囲であり、好ましくは 2.5 以上、例えば 2.5 から 8 の範囲であり、より好ましくは 2.8 以上、例えば 2.8 から 6 の間である。

【0040】

本発明のポリマーの各ブロックは 1 つのタイプのモノマー、または、幾つかの異なるタイプのポリマーから誘導される。

【0041】

これは、各ブロックがホモポリマー又はコポリマーからなりうることを意味し、該ブロックを構成するこのコポリマーはランダム又は交互型でもよい。

40

【0042】

有利には、前記第 1 のブロックの少なくとも 1 つの構成モノマーと前記第 2 のブロックの少なくとも 1 つの構成モノマーとを含む中間セグメントはランダムポリマーである。

【0043】

好ましくは、中間ブロックは本質的に第 1 のブロック及び第 2 のブロックの構成モノマーから誘導される。

【0044】

「本質」の用語は、少なくとも 85%、好ましくは少なくとも 90%、より好ましくは

50

95%、更により好ましくは100%を意味する。

【0045】

有利には、中間ブロックは前記第1及び第2のブロックのガラス転移温度の間のガラス転移温度Tgを有する。

【0046】

本発明では、前記第1及び第2のブロックは異なるガラス転移温度を有する。

【0047】

前記第1及び第2のブロックについて示したガラス転移温度は各ブロックの構成モノマーの理論Tg値から決定される理論Tg値でもよく、これは、Polymer Handbook, 3rd Edition, 1989, John Wiley等の参照マニュアルに見出すことができ、それはフォックスの法則(Fox's law)として知られる下記の関係：

【数1】

$$1/Tg = \sum_i (\omega_i / Tg_i),$$

(ω_i は考慮下のブロック中のモノマー*i*の質量フラクションであり、 Tg_i はモノマー*i*のホモポリマーのガラス転移温度である)

によるものである。

【0048】

特に断らない限り、本明細書中の第1及び第2のブロックについて示されるTg値は理論Tg値である。

【0049】

第1及び第2のブロックのガラス転移温度の差は一般に10℃より大きく、好ましくは20℃より大きく、より好ましくは30℃より大きい。

【0050】

特に、前記第1のブロックは、
- a) 40℃以上のTgを有するブロック、
- b) 20℃以下のTgを有するブロック、
- c) 20℃から40℃の間のTgを有するブロック
から選択され、前記第2のブロックは前記第1のブロックとは異なるカテゴリーa)、b)又はc)から選択されることができる。

【0051】

本発明では、「～から～の間」の表現は、その明記された上下端値が排除された範囲の値を表すことを意図しており、「～から～の」及び「～から～の範囲」の表現は、上下端値が含まれることを意図する。

【0052】

a) 40℃以上のTgを有するブロック

40℃以上のTgを有するブロックは、例えば、40から150℃の範囲、好ましくは50℃以上、例えば、50から120℃の範囲、より好ましくは50から100℃の範囲、更に好ましくは60℃以上、例えば、60から120℃の範囲のTgを有する。

【0053】

40℃以上のTgを有するブロックはホモポリマー又はコポリマーであることができる。

【0054】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのモノマーから調製されたホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するモノマーから誘導される。この第1のブロックは1つのタイプのモノマーのみからなるホモポリマー（対応するホモポリマーのTgは40℃以上）であってよい。

【0055】

第1のブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーのTgが40℃

50

以上となるように特性及び濃度が選択された1以上のモノマーから全体的又は部分的に誘導されうる。それは例えれば以下のものを含む：

— そのモノマーから調製されたホモポリマーが40℃以上の、例えば40℃から150℃の範囲の、好ましくは50℃以上の、例えば50℃から120℃の範囲の、より好ましくは60℃以上の、好ましくは60℃から120℃の範囲のTgを有する、モノマー；並びに

— そのモノマーから調製されたホモポリマーが40℃未満のTgを有するモノマーであって、20℃から40℃の間のTgを有するモノマー、及び／又は、20℃未満の、例えば-100から20℃、好ましくは15℃未満、特に-80℃から15℃の範囲、より好ましくは10℃未満、例えば-50℃から0℃の範囲のTgを有する後述するモノマーから選択されるモノマー；

【0056】

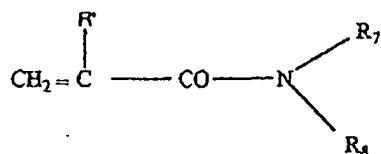
ホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するモノマーは、例えば、以下のモノマー（主モノマー）から選択される：

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ (式中、R₁は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の1から4の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、R₁はC₄からC₁₂シクロアルキル基を表す) のメタクリレート；

— 式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ (式中、R₂は、イソボルニル基等のC₄からC₁₂シクロアルキル基又はtert-ブチル基を表す) のアクリレート；

— 式

【化1】



(式中、R₇及びR₈は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐C₁—C₁₂アルキル基を表し；或いは、R₇はHを表し、且つ、R₈は1,1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。R'はH又はメチルを表す) の(メタ)アクリラミド。このモノマーの例にはN-ブチルアクリラミド、N-t-ブチルアクリラミド、N-イソプロピルアクリラミド、N,N-ジメチルアクリラミド、及び、N,N-ジブチルアクリラミドが含まれる；

— これらの混合物。

【0057】

特に好ましい主モノマーは、メチルメタクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、及び、イソボルニル(メタ)アクリレート、並びに、これらの混合物である。

【0058】

b) 20℃以下のTgを有するブロック

20℃以下のTgを有するブロックは、例えば、-100から20℃の範囲、好ましくは15℃以下、特に、-80から15℃の範囲、より好ましくは10℃以下、例えば-100℃から0℃、更に好ましくは-50から0℃の範囲のTgを有する。

【0059】

20℃以下のTgを有するブロックはホモポリマー又はコポリマーであることができる。

【0060】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのモノマーから調製されたホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーから誘導される。この第2のブロックは1つのタイプのモノマーのみからなるホモポリマー(対応するホモポリマーのTg

10

20

30

40

50

は20℃以下) であってよい。

【0061】

20℃以下のTgを有するこのブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーのTgが20℃以下となるように特性及び濃度が選択された1以上のモノマーから全体的又は部分的に誘導されうる。それは例えば以下のものを含む：

— 対応するホモポリマーが20℃以下の、例えば-100℃から20℃の範囲の、好ましくは15℃未満の、特に-80℃から15℃の範囲の、より好ましくは10℃未満の、例えば-50℃から0℃の範囲のTgを有する1以上のモノマー；並びに

— 対応するホモポリマーが20℃より高いTgを有するモノマーであって、例えば、40℃以上、例えば30から150℃の範囲の、好ましくは50℃以上の、例えば50℃から120℃の、より好ましくは60℃以上の、例えば60℃から120℃のTgを有するモノマー、及び／又は、20℃から40℃の間のTgを有する既述のモノマー；

【0062】

好ましくは、20℃以下のTgを有するブロックはホモポリマーである。

【0063】

そのホモポリマーが20℃以下のTgを有するモノマーは、好ましくは、以下のモノマー（又は主モノマー）から選択される：

— 式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_3$ （式中、R₃は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐のC₁-C_{1,2}非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する）のアクリレート；

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$ （式中、R₄は、直鎖又は分岐のC₆-C_{1,2}非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する）のメタクリレート；

— 式 $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$ （式中、R₅は、直鎖又は分岐C₄-C_{1,2}アルキル基を表す）のビニルエステル；

— C₄-C_{1,2}アルコール及びビニルアルコールエーテル；

— N-オクチルアクリルアミド等のN-(C₄-C_{1,2})アルキルアクリルアミド；

— 並びに、これらの混合物。

【0064】

20℃以下のTgを有するこのブロックに特に好ましい主モノマーは、メチルアクリレート、イソブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート等のそのアルキル鎖（tert-ブチル基を除く）が1から10の炭素原子を含むアルキルアクリレート、並びに、これらの混合物である。

【0065】

c) 20℃から40℃の間のTgを有するブロック

20℃から40℃の間のTgを有するブロックはホモポリマー又はコポリマーであってよい。

【0066】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのモノマーから調製されたホモポリマーが20℃から40℃の間のガラス転移温度を有するモノマー（又は主モノマー）から誘導される。この第1のブロックは1つのタイプのモノマーのみからなるホモポリマー（対応するホモポリマーのTgは20℃から40℃の間）であってよい。

【0067】

そのホモポリマーが20℃から40℃の間のガラス転移温度を有するモノマーは好ましくはn-ブチルメタクリレート、シクロデシルアクリレート、ネオペンチルアクリレート及びイソデシルアクリルアミド、並びに、これらの混合物から選択される。

【0068】

20℃から40℃の間のTgを有するこのブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーのTgが20℃から40℃の間となるように特性及び濃度が選択された1以上のモノマー（又は主モノマー）から全体的又は部分的に誘導される。

10

20

30

40

50

【0069】

有利には、20°Cから40°Cの間のT_gを有するブロックは、全体的に又は部分的に以下のものから誘導されるコポリマーである：

— 対応するホモポリマーが40°C以上の、例えば40°Cから150°Cの範囲の、好ましくは50°C以上の、例えば50°Cから120°Cの範囲の、より好ましくは60°C以上の、好ましくは60°Cから120°Cの範囲のT_gを有する、既述した主モノマー；及び／又は

— 対応するホモポリマーが20°C以下の、例えば-100°Cから20°Cの範囲の、好ましくは15°C以下の、特に-80°Cから15°Cの範囲の、より好ましくは10°C以下の、例えば-50°Cから0°Cの範囲のT_gを有する、既述した主モノマー。前記モノマーは第1のブロックを形成するコポリマーのT_gが20から40°Cの間となるように選択される。

10

【0070】

そのような主モノマーは、例えば、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート、並びに、これらの混合物から選択される。

【0071】

好ましくは、20°C以下のT_gを有する第2のブロックの割合は、ポリマーの重量の、10から85重量%の範囲、好ましくは20から70重量%の範囲、より好ましくは20から50重量%の範囲である。

20

【0072】

しかし、各ブロックは他のブロックの少なくとも1つの構成モノマーを少量含んでもよい。

【0073】

したがって、第1のブロックは第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーを含んでもよく、また逆も成立する。

【0074】

第1及び／又は第2のブロックのそれぞれは、上記のモノマーに加えて、上記の主モノマーとは異なる、追加のモノマーとして知られる、1以上の他のモノマーを含んでもよい。

【0075】

この追加のモノマーの性質及び量はそれが存在するブロックが所望のガラス転移温度を有するように選択される。

30

【0076】

この追加のモノマーは、例えば、以下のものから選択される：

a) 親水性モノマー、例えば、

— 少なくとも1つのカルボン酸又はスルホン酸官能性を含むエチレン性不飽和モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニル安息香酸、ビニルリン酸、及び、これらの塩、

— 少なくとも1つの第3級アミン官能性を有するエチレン性不飽和モノマー、例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、及び、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、並びに、これらの塩、

40

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$ (式中、R₆は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の1から4の炭素原子を含む直鎖又は分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基(例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート)及びハロゲン原子(C1、Br、I又はF)(例えば、トリフルオロエチルメタクリレート)から選択される1以上の置換基で置換されている)のメタクリレート、

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$ (式中、R₉は、O、N及びSから選択される

50

1 以上のヘテロ原子が任意に介在する直鎖又は分岐 C₆ - C₁₋₂ アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基及びハロゲン原子 (C I、B r、I 又は F) から選択される 1 以上の置換基で置換されている) のメタクリレート、

- 式 CH₂ = CH COOR₁₋₀ (式中、R₁₋₀ はヒドロキシル基 (例えば、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート) 及びハロゲン原子 (C I、B r、I 又は F) から選択される 1 以上の置換基で置換されている直鎖又は分岐 C₁ - C₁₋₂ アルキル基を表し、或いは、R₁₋₀ は、例えばメトキシ-POE 等の 5 から 30 回のオキシエチレン単位の繰り返しを有する (C₁ - C₁₋₂) アルキル-O-POE (ポリオキシエチレン) を表し、或いは、R₁₋₀ は、5 から 30 のエチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン化基を表す) のアクリレート、

10

b) 1 以上のケイ素原子を含むエチレン性不飽和モノマー、例えば、

メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及びメタクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシリコキシ) シラン、

及び、

- これらの混合物。

【0077】

特に好ましい追加のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸及びトリフルオロエチルメタクリレート、並びに、これらの混合物である。

【0078】

ある好ましい態様では、本発明のポリマーは非シリコーンポリマー、すなわちケイ素原子がないポリマー、である。

20

【0079】

前記追加のモノマーは、一般に、前記第 1 及び / 又は第 2 のブロックの全重量に対して、30 重量 % 以下、例えば 1 から 30 重量 %、好ましくは 5 から 20 重量 %、より好ましくは 7 から 15 重量 % を占める。

【0080】

好ましくは、第 1 及び第 2 のブロックのそれぞれは、(メタ) アクリル酸エステル類から選択される少なくとも 1 つのモノマー、そして、最終的には (メタ) アクリル酸及びその混合物から選択される少なくとも 1 つのモノマーを含む。

【0081】

30

有利には、前記第 1 及び第 2 のブロックのそれぞれは、アクリル酸、(メタ) アクリル酸のエステル類、そして最終的には (メタ) アクリル酸及びその混合物から選択される少なくとも 1 つのモノマーから全面的又は部分的に誘導される。

【0082】

好ましくは、本発明のポリマーはスチレンを含まない。「スチレンを含まない」ポリマーとは、スチレン、並びに、例えばメチルスチレン、クロロスチレン又はクロロメチルスチレン等のスチレン誘導体等のスチレンモノマーをポリマーの全重量の 10 重量 % 未満、好ましくは 5 重量 % 未満、より好ましくは 2 重量 % 未満、更により好ましくは 1 重量 % 未満、更により好ましくは全く含まないポリマーを意味する。

【0083】

40

本発明のポリマーは以下の調製方法に従ってフリーラジカル溶液重合によって得ることができる：

- 重合溶媒の一部を適切な反応器に導入して重合に適當な温度 (典型的には 60 から 120 °C) に達するまで加熱する、

- 前記温度に到達すると、重合開始剤の存在下で、前記第 1 のブロックの構成モノマーを導入する、

- 90 % の最大転換度に相当する時間 T の後に、前記第 2 のブロックの構成モノマー及び重合開始剤の残りを導入する、

- この混合物を T' 時間 (3 から 6 時間) の間反応させ、その後、混合物を室温へ冷却する、

50

— 前記重合溶媒に溶解しているポリマーを得る。

【0084】

用語「重合溶媒」とは、単一の溶媒又は複数の溶媒の混合物を意味する。重合溶媒は特に酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロパノール又はエタノール等のアルコール、イソドデカン等の脂肪族アルカン、及びこれらの混合物から選択されうる。好ましくは、重合溶媒は酢酸ブチルとイソプロパノール又はイソドデカンの混合物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0085】

第1の態様

第1の態様では、本発明のポリマーは、a)において既述したような、40℃以上のTgを有する第1のブロックを含み、且つ、b)において既述したような、20℃以下のTgを有する第2のブロックを含む。

10

【0086】

好ましくは、40℃以上のTgを有する第1のブロックは、そのモノマーから調製されるホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するような（上記のモノマー等の）モノマーから誘導されるコポリマーである。

【0087】

有利には、20℃以下のTgを有する第2のブロックは、そのモノマーから調製されるホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するような（上記のモノマー等の）モノマーから誘導されるホモポリマーである。

20

【0088】

好ましくは、40℃以上のTgを有する前記のブロックの割合はポリマーの重量の20から90%、好ましくは30から80%、より好ましくは50から70%の範囲である。好ましくは、20℃以下のTgを有する前記のブロックの割合はポリマーの重量の5から75%、好ましくは15から50%、より好ましくは25から45%の範囲である。

【0089】

そして、第1の形態では、本発明のポリマーは、
—例えば70から110℃の範囲のTgを有する、メチルメタクリレート／アクリル酸コポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；
—例えば0から20℃の範囲のTgを有する、メチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び
—メチルメタクリレート／アクリル酸／メチルアクリレートコポリマーである中間ブロック
を含みうる。

30

【0090】

第2の形態では、本発明のポリマーは、
—例えば70から100℃の範囲のTgを有する、メチルメタクリレート／アクリル酸／トリフルオロエチルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；

40

—例えば0から20℃の範囲のTgを有する、メチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び

—メチルメタクリレート／アクリル酸／メチルアクリレート／トリフルオロエチルメタクリレートランダムコポリマーである中間ブロック
を含みうる。

【0091】

第3の形態では、本発明のポリマーは、
—例えば0から20℃の範囲のTgを有する、イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；

50

—例えば-85から-55℃の範囲のTgを有する、2-エチルヘキシルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び

ーイソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含みうる。

【0092】

第4の形態では、本発明のポリマーは、
ー例えさ85から115℃の範囲のTgを有する、イソボルニルアクリレート／メチルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；
ー例えさー85からー55℃の範囲のTgを有する、2-エチルヘキシルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び
ーイソボルニルアクリレート／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含みうる。

【0093】

第5の形態では、本発明のポリマーは、
ー例えさ95から125℃の範囲のTgを有する、イソボルニルアクリレート／イソボルニルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；
ー例えさー85からー55℃の範囲のTgを有する、2-エチルヘキシルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び
ーイソボルニルアクリレート／イソボルニルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含みうる。

【0094】

第6の形態では、本発明のポリマーは、
ー例えさ85から115℃の範囲のTgを有する、イソボルニルメタクリレート／イソブチルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；
ー例えさー35からー5℃の範囲のTgを有する、イソブチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び
ーイソボルニルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／イソブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含みうる。

【0095】

第7の形態では、本発明のポリマーは、
ー例えさ95から125℃の範囲のTgを有する、イソボルニルアクリレート／イソボルニルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；
ー例えさー35からー5℃の範囲のTgを有する、イソブチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び
ーイソボルニルアクリレート／イソボルニルメタクリレート／イソブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含みうる。

【0096】

第8の形態では、本発明のポリマーは、
ー例えさ60から90℃の範囲のTgを有する、イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のTgを有する第1のブロック；
ー例えさー35からー5℃の範囲のTgを有する、イソブチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のTgを有する第2のブロック；及び
ーイソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート／イソブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含みうる。

【0097】

下記の実施例は、(本発明を)制限するものではないが、この第1の態様に相当するポ

10

20

30

40

50

リマーを例証するものである。量はグラムで表されている。

【実施例 1】

【0098】

実施例 1：ポリ（メチルメタクリレート）／アクリル酸／メチルアクリレート）ポリマーの調製

【0099】

100 g の酢酸ブチルが 1 l の反応器に導入され、次いで、1 時間で温度を室温（25 ℃）から 90 ℃へ上昇させた。次に、180 g のメチルメタクリレート、30 g のアクリル酸、40 g の酢酸ブチル、70 g のイソプロパノール及び 1.8 g の 2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を 90 ℃で 1 時間かけて添加した。混合物は 90 ℃で 1 時間維持された。
10

【0100】

次に、90 g のメチルアクリレート、70 g の酢酸ブチル、20 g のイソプロパノール及び 1.2 g の 2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサンを 90 ℃で 1 時間かけて上記の混合物に添加した。

【0101】

混合物は 90 ℃で 3 時間維持され、次に 105 g の酢酸ブチル及び 45 g のイソプロパノールで希釈された。そして混合物は冷却された。

【0102】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として 40 % のポリマーを含む溶液が得られた。
20

【0103】

100 ℃の T_g を有するポリ（メチルメタクリレート／アクリル酸）の第 1 のブロック、10 ℃の T_g を有するポリメチルアクリレートの第 2 のブロック、及び、メチルメタクリレート／アクリル酸／ポリメチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0104】

このポリマーは 52000 の重量平均（分子）量及び 18000 の数平均（分子）量、すなわち 2.89 の多分散性指標を有していた。
30

【0105】

実施例 2：ポリ（メチルメタクリレート）／アクリル酸／メチルメタクリレート）ポリマーの調製

【0106】

100 g の酢酸ブチルが 1 l の反応器に導入され、次いで、1 時間で温度を室温（25 ℃）から 90 ℃へ上昇させた。次に、150 g のメチルメタクリレート、30 g のアクリル酸、30 g のメチルアクリレート、40 g の酢酸ブチル、70 g のイソプロパノール及び 1.8 g の 2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を 90 ℃で 1 時間かけて添加した。混合物は 90 ℃で 1 時間維持された。
40

【0107】

次に、90 g のメチルアクリレート、70 g の酢酸ブチル、20 g のイソプロパノール及び 1.2 g の 2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサンを 90 ℃で 1 時間かけて上記の混合物に添加した。

【0108】

混合物は 90 ℃で 3 時間維持され、次に 105 g の酢酸ブチル及び 45 g のイソプロパノールで希釈された。そして混合物は冷却された。

【0109】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として 40 % のポリマーを含む溶液が得られた。
50

【0110】

80°CのTgを有するポリ(アクリル酸/メチルメタクリレート)の第1のブロック、10°CのTgを有するポリメチルアクリレートの第2のブロック、及び、アクリル酸/メチルアクリレート/ポリメチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0111】

このポリマーは50000の重量平均(分子)量及び17000の数平均(分子)量、すなわち2.95の多分散性指標を有していた。

【0112】

実施例3：ポリ(アクリル酸/メチルアクリレート/ポリメチルアクリレート/トリフルオロエチルメタクリレート)ポリマーの調製 10

【0113】

100gの酢酸ブチルが1lの反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25°C)から90°Cへ上昇させた。次に、150gのメチルメタクリレート、30gのアクリル酸、60gのトリフルオロエチルメタクリレート、40gの酢酸ブチル、70gのイソプロパノール及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90°Cで1時間かけて添加した。混合物は90°Cで1時間維持された。

【0114】

次に、90gのメチルアクリレート、70gの酢酸ブチル、20gのイソプロパノール及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90°Cで1時間かけて上記の混合物に添加した。 20

【0115】

混合物は90°Cで3時間維持され、次に105gの酢酸ブチル及び45gのイソプロパノールで希釈された。そして混合物は冷却された。

【0116】

酢酸ブチル/イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0117】

85°CのTgを有するポリ(アクリル酸/メチルメタクリレート/トリフルオロエチルメタクリレート)の第1のブロック、10°CのTgを有するポリメチルアクリレートの第2のブロック、及び、アクリル酸/メチルアクリレート/ポリメチルアクリレート/トリフルオロエチルメタクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。 30

【0118】

このポリマーは53000の重量平均(分子)量及び17500の数平均(分子)量、すなわち3.03の多分散性指標を有していた。

【0119】

実施例4：ポリ(イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシリルアクリレート)ポリマーの調製 40

【0120】

100gのイソドデカンが1lの反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25°C)から90°Cへ上昇させた。次に、120gのイソボルニルアクリレート、90gのイソブチルメタクリレート、110gのイソドデカン、及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90°Cで1時間かけて添加した。混合物は90°Cで1時間維持された。

【0121】

次に、90gの2-エチルヘキシリルアクリレート、90gのイソドデカン、及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを 50

90℃で30分かけて上記の混合物に添加した。

【0122】

混合物は90℃で3時間維持され、次に冷却された。

【0123】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0124】

80℃のTgを有するポリ（イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート）の第1のブロック、-70℃のTgを有するポリ-2-エチルヘキシルアクリレートの第2のブロック、及び、イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。10

【0125】

このポリマーは77000の重量平均（分子）量及び19000の数平均（分子）量、すなわち4.05の多分散性指標Iを有していた。

【0126】

実施例5：ポリ（イソボルニルアクリレート／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート）ポリマーの調製

【0127】

100gのイソドデカンが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から90℃へ上昇させた。次に、150gのイソボルニルアクリレート、60gのメチルメタクリレート、110gのイソドデカン、及び1.8gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。20

【0128】

次に、90gの2-エチルヘキシルアクリレート、90gのイソドデカン、及び1.2gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で30分かけて上記の混合物に添加した。

【0129】

混合物は90℃で3時間維持され、次に冷却された。

【0130】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0131】

100℃のTgを有するポリ（イソボルニルアクリレート／メチルメタクリレート）の第1のブロック、-70℃のTgを有するポリ-2-エチルヘキシルアクリレートの第2のブロック、及び、イソボルニルアクリレート／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0132】

このポリマーは76500の重量平均（分子）量及び22000の数平均（分子）量、すなわち3.48の多分散性指標Iを有していた。

【0133】

実施例6：ポリ（イソボルニルアクリレート／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート）ポリマーの調製

【0134】

100gのイソドデカンが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から90℃へ上昇させた。次に、90gのイソボルニルアクリレート、60gのメチルメタクリレート、50gのイソドデカン、及び1.5gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間30分維持された。40

【0135】

次に、150gの2-エチルヘキシルアクリレート、150gのイソドデカン、及び1.5gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0136】

混合物は90℃で3時間維持され、次に冷却された。

【0137】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0138】

100℃のTgを有するポリ(イソボルニルアクリレート/メチルメタクリレート)の第1のブロック、-70℃のTgを有するポリ-2-エチルヘキシルアクリレートの第2のブロック、及び、イソボルニルアクリレート/メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0139】

このポリマーは76500の重量平均(分子)量及び22000の数平均(分子)量、すなわち3.48の多分散性指標Iを有していた。

【0140】

実施例7:ポリ(イソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート)ポリマーの調製

【0141】

100gのイソドデカンが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から90℃へ上昇させた。次に、105gのイソボルニルアクリレート、105gのイソボルニルメタクリレート、110gのイソドデカン、及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

【0142】

次に、90gの2-エチルヘキシルアクリレート、90gのイソドデカン、及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で30分かけて上記の混合物に添加した。

【0143】

混合物は90℃で3時間維持され、次に冷却された。

【0144】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0145】

110℃のTgを有するポリ(イソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート)の第1のブロック、-70℃のTgを有するポリ-2-エチルヘキシルアクリレートの第2のブロック、及び、イソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0146】

このポリマーは103900の重量平均(分子)量及び21300の数平均(分子)量、すなわち4.89の多分散性指標Iを有していた。

【0147】

実施例8:ポリ(イソボルニルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/イソブチルアクリレート)ポリマーの調製

【0148】

100gのイソドデカンが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から90℃へ上昇させた。次に、120gのイソボルニルメタクリレート、90gのイソブチルメタクリレート、110gのイソドデカン、及び1.8gの2,5-ビス(

10

20

30

40

50

2-エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサン (Trigonox 141 (登録商標) アクゾノーベル社) を 90 °C で 1 時間かけて添加した。混合物は 90 °C で 1 時間 30 分維持された。

【0149】

次に、90 g のイソブチルアクリレート、90 g のイソドデカン、及び 1.2 g の 2, 5-ビス (2-エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサンを 90 °C で 30 分かけて上記の混合物に添加した。

【0150】

混合物は 90 °C で 3 時間維持され、次に冷却された。

【0151】

10

イソドデカン中に活性物質として 50 % のポリマーを含む溶液が得られた。

【0152】

95 °C の T_g を有するポリ (イソボルニルメタクリレート / イソブチルメタクリレート) の第 1 のブロック、-20 °C の T_g を有するポリイソブチルアクリレートの第 2 のブロック、及び、イソボルニルメタクリレート / イソブチルメタクリレート / イソブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0153】

このポリマーは 100700 の重量平均 (分子) 量及び 20800 の数平均 (分子) 量、すなわち 4.85 の多分散性指標 I を有していた。

【0154】

20

実施例 9：ポリ (イソボルニルアクリレート / イソボルニルメタクリレート / イソブチルアクリレート) ポリマーの調製

【0155】

100 g のイソドデカンが 11 の反応器に導入され、次いで、1 時間で温度を室温 (25 °C) から 90 °C へ上昇させた。次に、105 g のイソボルニルアクリレート、105 g のイソボルニルメタクリレート、110 g のイソドデカン、及び 1.8 g の 2, 5-ビス (2-エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサン (Trigonox 141 (登録商標) アクゾノーベル社) を 90 °C で 1 時間かけて添加した。混合物は 90 °C で 1 時間 30 分維持された。

【0156】

30

次に、90 g のイソブチルアクリレート、90 g のイソドデカン、及び 1.2 g の 2, 5-ビス (2-エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサンを 90 °C で 30 分かけて上記の混合物に添加した。

【0157】

混合物は 90 °C で 3 時間維持され、次に冷却された。

【0158】

イソドデカン中に活性物質として 50 % のポリマーを含む溶液が得られた。

【0159】

110 °C の T_g を有するポリ (イソボルニルアクリレート / イソボルニルメタクリレート) の第 1 のブロック、-20 °C の T_g を有するポリイソブチルアクリレートの第 2 のブロック、及び、イソボルニルアクリレート / イソボルニルメタクリレート / イソブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

40

【0160】

このポリマーは 151000 の重量平均 (分子) 量及び 41200 の数平均 (分子) 量、すなわち 3.66 の多分散性指標 I を有していた。

【0161】

実施例 10：ポリ (イソボルニルアクリレート / イソブチルメタクリレート / イソブチルアクリレート) ポリマーの調製

【0162】

100 g のイソドデカンが 11 の反応器に導入され、次いで、1 時間で温度を室温 (25 °C)

50

5 °C) から 90 °C へ上昇させた。次に、120 g のイソボルニルアクリレート、90 g のイソブチルメタクリレート、110 g のイソドデカン、及び 1.8 g の 2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標) アクゾノーベル社) を 90 °C で 1 時間かけて添加した。混合物は 90 °C で 1 時間 30 分維持された。

【0163】

次に、90 g のイソブチルアクリレート、90 g のイソドデカン、及び 1.2 g の 2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを 90 °C で 30 分かけて上記の混合物に添加した。

【0164】

混合物は 90 °C で 3 時間維持され、次に冷却された。

10

【0165】

イソドデカン中に活性物質として 50 % のポリマーを含む溶液が得られた。

【0166】

75 °C の T_g を有するポリ(イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート)の第 1 のブロック、-20 °C の T_g を有するポリイソブチルアクリレートの第 2 のブロック、及び、イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/イソブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0167】

このポリマーは 144200 の重量平均(分子)量及び 49300 の数平均(分子)量、すなわち 2.93 の多分散性指標 I を有していた。

20

【0168】

第 2 の態様

第 2 の態様では、本発明のポリマーは、c)において既述したブロックに従う、20 °C から 40 °C の間の T_g を有する第 1 のブロックを含み、且つ、b)において既述したような、20 °C 以下の T_g を有する、又は、a)において既述したような、40 °C 以上の T_g を有する、第 2 のブロックを含む。

【0169】

好ましくは、20 °C から 40 °C の間の T_g を有する第 1 のブロックの割合はポリマーの重量の 10 から 85 %、好ましくは 30 から 80 %、より好ましくは 50 から 70 % の範囲である。

30

【0170】

第 2 のブロックが 40 °C 以上の T_g を有するブロックである場合は、それは好ましくはポリマーの重量の 10 から 85 %、より好ましくは 20 から 70 %、更に好ましくは 30 から 70 % の範囲で存在する。

【0171】

第 2 のブロックが 20 °C 以下の T_g を有するブロックである場合は、それは好ましくはポリマーの重量の 10 から 85 %、より好ましくは 20 から 70 %、更に好ましくは 30 から 70 % の範囲で存在する。

【0172】

好ましくは、20 °C から 40 °C の間の T_g を有する第 1 のブロックは、対応するホモポリマーが 40 °C 以上のガラス転移温度を有するようなモノマー、及び、対応するホモポリマーが 20 °C 以下のガラス転移温度を有するようなモノマーから誘導されるコポリマーである。

40

【0173】

有利には、20 °C 以下の T_g を有する又は 40 °C 以上の T_g を有する第 2 のブロックはホモポリマーである。

【0174】

そして、第 1 の形態では、本発明のポリマーは、

一例えば 25 から 39 °C の範囲の T_g を有する、少なくとも 1 つのメチルアクリレートモ

50

ノマー、少なくとも 1 つのメチルメタクリレートモノマー及び少なくとも 1 つのアクリル酸モノマーを含むコポリマーである、20℃から 40℃の間の T_g を有する第 1 のブロック；

—例えは 85 から 125℃の範囲の、40℃以上の T_g を有する、メチルメタクリレートモノマーからなるホモポリマーである第 2 のブロック；

—少なくとも 1 つのメチルアクリレート、メチルメタクリレートモノマーを含む中間ブロック、及び、

—メチルメタクリレート、少なくとも 1 つのアクリル酸モノマー及び少なくとも 1 つのメチルアクリレートモノマーを含む中間ブロック

を含みうる。

10

【0175】

第 2 の形態では、本発明のポリマーは、

—例えは 21 から 39℃の範囲の T_g を有する、イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートを含むコポリマーである、20 から 40℃の間の T_g を有する第 1 のブロック；

—例えは -65℃から -35℃の範囲の、20℃以下の T_g を有する、メチルメタクリレートホモポリマーである、第 2 のブロック；及び

—イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロック

を含みうる。

20

【0176】

第 3 の形態では、本発明のポリマーは、

—例えは 21 から 39℃の範囲の T_g を有する、イソボルニルアクリレート／メチルアクリレート／アクリル酸コポリマーである、20 から 40℃の間の T_g を有する第 1 のブロック；

—例えは 85 から 115℃の範囲の T_g を有する、イソボルニルアクリレートホモポリマーである、40℃以上の T_g を有する第 2 のブロック；及び

—イソボルニルアクリレート／メチルアクリレート／アクリル酸ランダムコポリマーである中間ブロック

を含みうる。

30

【0177】

(本発明を) 制限するものではないが、この第 2 の態様に相当するポリマーは以下のように調製されることができる。

【実施例 2】

【0178】

実施例 11：ポリ(ブチルメタクリレート／ブチルアクリレート) ポリマーの調製

【0179】

100 g の酢酸ブチルが 1 l の反応器に導入され、次いで、1 時間で温度を室温(25℃)から 90℃へ上昇させた。次に、210 g のブチルメタクリレート、110 g の酢酸ブチル、及び 1.8 g の 2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標) アクゾノーベル社)を 90℃で 1 時間かけて添加した。混合物は 90℃で 1 時間 30 分維持された。

40

【0180】

次に、90 g のブチルアクリレート、90 g のイソプロパノール、及び 1.2 g の 2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサンを 90℃で 30 分かけて上記の混合物に添加した。

【0181】

混合物は 90℃で 3 時間維持され、105 g の酢酸ブチル及び 45 g のイソプロパノールで希釀され、次に冷却された。

【0182】

50

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0183】

25℃のTgを有するポリブチルメタクリレートの第1のブロック、-50℃のTgを有するポリブチルアクリレートの第2のブロック、及び、ブチルメタクリレート／ブチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0184】

このポリマーは57560の重量平均(分子)量及び19025の数平均(分子)量、すなわち3.03の多分散性指標Iを有していた。

【0185】

実施例12：ポリ(メチルメタクリレート／メチルアクリレート／アクリル酸)ポリマーの調製

10

【0186】

100gの酢酸ブチルが1lの反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から90℃へ上昇させた。次に、50.4gのメチルメタクリレート、21gのアクリル酸、138.6gのメチルアクリレート、40gの酢酸ブチル、70gのイソプロパノール及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

【0187】

次に、90gのメチルメタクリレート、70gの酢酸ブチル、20gのイソプロパノール、及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

20

【0188】

混合物は90℃で3時間維持され、105gの酢酸ブチル及び45gのイソプロパノールで希釈され、次に冷却された。

【0189】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0190】

30

35℃のTgを有するポリ(メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸)の第1のブロック、100℃のTgを有するポリ(メチルメタクリレート)の第2のブロック、及び、メチルメタクリレート／アクリル酸／ポリメチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0191】

実施例13：ポリ(イソボルニルアクリレート／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシリルアクリレート)ポリマーの調製

【0192】

100gのイソドデカンが1lの反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から90℃へ上昇させた。次に、105gのイソボルニルアクリレート、50.4gのイソブチルメタクリレート、54.6gの2-エチルヘキシリルアクリレート、110gのイソドデカン及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間30分維持された。

40

【0193】

次に、90gの2-エチルヘキシリルアクリレート、90gのイソドデカン及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0194】

混合物は90℃で3時間維持され、次に希釈及び冷却された。

50

【0195】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0196】

得られたポリマーは、35℃のTgを有するポリ(イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート)の第1のブロック、-50℃のTgを有するポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)の第2のブロック、及び、イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートランダムポリマーである中間ブロックを含む。

【0197】

実施例14：ポリ(イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート)ポリマーの調製 10

【0198】

100gのイソドデカンが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から90℃へ上昇させた。次に、54gのイソボルニルアクリレート、75.6gのイソブチルメタクリレート、50.4gの2-エチルヘキシルアクリレート、110gのイソドデカン及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間30分維持された。

【0199】

次に、120gの2-エチルヘキシルアクリレート、90gのイソドデカン及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。 20

【0200】

混合物は90℃で3時間維持され、次に希釀及び冷却された。

【0201】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0202】

25℃のTgを有するポリ(イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート)の第1のブロック、-50℃のTgを有するポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)の第2のブロック、及び、イソボルニルアクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートランダムポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。 30

【0203】

実施例15：ポリ(イソボルニルアクリレート/アクリル酸/メチルアクリレート)ポリマーの調製

【0204】

100gのイソドデカンが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から90℃へ上昇させた。次に、210gのイソボルニルアクリレート、110gのイソドデカン及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間30分維持された。 40

【0205】

次に、18gのイソボルニルアクリレート、71.1gのメチルアクリレート、0.9gのアクリル酸、90gのイソドデカン及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0206】

混合物は90℃で3時間維持され、次に希釀及び冷却された。

【0207】

イソドデカン中に活性物質として50%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0208】

25℃のTgを有するポリ(イソボルニルアクリレート/メチルアクリレート/アクリル酸)の第1のブロック、100℃のTgを有するポリイソボルニルアクリレートの第2のブロック、及び、(イソボルニルアクリレート/メチルアクリレート/アクリル酸)ランダムポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0209】

以下のポリマーが調製された。

【0210】

実施例16：ポリ(メチルメタクリレート/メチルアクリレート/アクリル酸)ポリマーの調製

10

【0211】

210gの酢酸エチルが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温(25℃)から78℃へ上昇させた。次に、54gのメチルメタクリレート、21gアクリル酸、135gのメチルアクリレート及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Trigonox 141(登録商標)アクゾノーベル社)を78℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

【0212】

次に、90gのメチルメタクリレート、90gの酢酸エチル及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを78℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

20

【0213】

混合物は78℃で3時間維持され、次に150gの酢酸エチルで希釈され、次に冷却された。

【0214】

酢酸エチル中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0215】

得られたポリマーは、35℃のTgを有するポリ(メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸)の第1のブロック、100℃のTgを有するポリ(メチルメタクリレート)の第2のブロック、及び、メチルメタクリレート/アクリル酸/ポリメチルアクリレートランダムポリマーである中間ブロックを含むものである。

30

【0216】

このポリマーは141000の重量平均(分子)量及び50000の数平均(分子)量、すなわち2.82の多分散性指標Iを有していた。

【0217】

本発明は、少なくとも1つの上記の特定構造のポリマーを含む化粧品組成物にも関する。

【0218】

一般に、これらの組成物は本発明のポリマーの活性成分(又は固体)を0.1から60重量%、好ましくは0.5から50重量%、より好ましくは1から40重量%含む。

【0219】

本発明の化粧品組成物は、上記ポリマーの他に、生理学的に許容可能な媒体、すなわち、ケラチン物質(例えば皮膚、毛髪、睫毛、眉毛及び爪)に適合する媒体を含む。

40

【0220】

前記生理学的に許容可能な媒体は、一般に、生理学的に許容可能な適当な溶媒を含む。

【0221】

前記生理学的に許容可能な媒体は、水を含む親水性媒体、並びに、アルコール(特に2から5の炭素原子を含む直鎖又は分岐低級モノアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール又はn-プロパノール)、ポリオール(例えばグリセロール、ジグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール又はベンチレングリコール、及び、ポリエチレングリコール)、又は、親水性C₂エーテル及びC₂-C₄アルデヒド等の親水性有機溶媒と

50

水との混合物を含む。

【0222】

水、又は、水と親水性有機溶媒との混合物は本発明の組成物中に、組成物の全重量に対して、0.1から99重量%、好ましくは10から80重量%の範囲の含量で存在することができる。

【0223】

前記組成物は、本発明の上記ポリマーの他に、皮膜形成ポリマー等の追加のポリマーを含むことができる。本発明では、「皮膜形成ポリマー」とは、それ自体で、又は、補助皮膜形成剤の存在下で、支持体、特にケラチン物質に付着する連続皮膜を形成可能なポリマーを意味する。

10

【0224】

本発明の組成物で使用可能な皮膜形成ポリマーの中では、フリーラジカル型又は重縮合型の合成ポリマー、並びに、天然起源のポリマーに言及することができる。特に言及しうる皮膜形成ポリマーは、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、及び、例えばニトロセルロースといったセルロースベースのポリマーである。

【0225】

前記組成物は、特に室温（一般に25°C）で液体の脂肪物質及び／又は室温で固体の脂肪物質（ワックス、ペースト状脂肪物質、ゴム及びこれらの混合物）からなる脂肪相をも含むことができる。これらの脂肪物質は動物、植物、鉱物又は合成起源のものであってよい。この脂肪相は親油性有機溶媒をも含むことができる。

20

【0226】

本発明で使用される室温で液体の脂肪物質（しばしば油と称される）としては、以下のものが挙げられる：

ペルヒドロスクアレン等の動物起源の炭化水素油；

例えばヘプタン酸又はオクタン酸といった4から10の炭素原子の脂肪酸の液体トリグリセリド、或いは、向日葵油、トウモロコシ油、大豆油、葡萄種油、胡麻種油、アブリコット油、マカダミア油、ひまし油、アボガド油、カプリル／カプリン酸トリグリセリド、ホホバ油、カリテバター等の植物起源の炭化水素油；

液体パラフィン及びその誘導体、石油ゼリー、ポリデセン、パーリーム等の水素化ポリイソブテン等の鉱物又は合成起源の直鎖又は分岐炭化水素；

30

特に脂肪酸の、合成エステル又はエーテル、例えば、パーセリン油、イソプロピルミリステート、2-エチルヘキシルパルミテート、2-オクチルドデシルステアレート、2-オクチルドデシルエルケート、イソステアリルイソステアレート；

ヒドロキシル化エステル、例えば、イソステアリルラクテート、オクチルヒドロキシステアレート、オクチルドデシルヒドロキシステアレート、ジイソステアリルマレート、トリイソセチルシトレイト及び脂肪アルコールのヘプタノエート、オクタノエート及びデカノエート；

ポリオールエステル、例えば、プロピレングリコールジオクタノエート、ネオペンチルグリコールジヘプタノエート、及び、ジエチレングリコールジイソノナノエート、並びに、ペンタエリトリ醇エステル；

40

12から26の炭素原子を含む脂肪アルコール、例えば、オクチルドデカノール、2-ブチルオクタノール、2-ヘキシルデカノール、2-ウンデシルペンタデカノール及びオイルアルコール；

部分的に炭化水素ベースのフルオロ油及び／又はフルオロシリコーン油；

シリコーン油、例えば、揮発性又は不揮発性の、室温で液体又はペースト状の、線状又は環状ポリジメチルシロキサン（P D M S s）、例えば、任意にフェニル基を含む、シクロメチコーン、ジメチコーン、例えば、フェニルトリメチコーン、フェニルトリメチルシリジジフェニルシロキサン、ジフェニルメチルジメチルトリシロキサン、ジフェニルジメチコーン、フェニルジメチコーン、及び、ポリメチルフェニルシロキサン；及び

50

これらの混合物。

【0227】

これらの油は前記組成物の全重量に対して0.01から90重量%、好ましくは0.1から85重量%の範囲の含量で存在することができる。

【0228】

ペースト状脂肪物質とはすなわち液体部分と固体部分を含む粘性製品である。ペースト状脂肪物質なる用語は、本明細書においては、20から55℃、好ましくは25から45℃の範囲の融点、及び／又は、60Hzの回転数の回転子を備えたContraves TV又はRheomat 80で測定して40℃で0.1から40Pa·s(1から400ポアズ)、好ましくは0.5から25Pa·sを有する脂肪物質を意味するものと理解される。当業者は、一般的な知識に基づいて、MSr3及びMSr4回転子から粘度測定を可能とする回転子を選択することができ、テストされるペースト状化合物の測定を実施することができる。10

【0229】

本発明での融点は、5又は10℃／分の温度上昇で、「Dynamic Scanning Colorimetry」で測定された融点のピークに相当する。

【0230】

本発明の組成物には1以上のペースト状脂肪物質が使用可能である。これらの脂肪物質は好ましくは炭化水素系化合物(主に炭素及び水素原子と、任意にエステル基を含む)であり、任意にポリマー型である。それらは、シリコーン及び／又はフッ化化合物から選択されることもできる。それらは、炭化水素系化合物及び／又はシリコーン及び／又はフッ化化合物の混合物の形態で提供されうる。様々なペースト状脂肪物質の混合物の場合は、主に炭化水素系のペースト状化合物が好ましく使用される。20

【0231】

本発明の組成物で使用可能なペースト状化合物の中では、18から21Pa·s、好ましくは19から20.5Pa·sの粘度及び／又は30から55℃の融点を有する、ラノリン、及び、アセチル化ラノリン又はオキシプロピレン化ラノリン又はイソプロピルラノレート等のラノリン誘導体並びにこれらの混合物を挙げることができる。脂肪酸又は脂肪アルコールのエステル、特に20から65の炭素原子を有するもの(20℃から35℃のオーダーの融点及び／又は40℃で0.1から40Pa·sの粘度)、例えばトリーアイソステアリル又はセチルシトレイト、アラキジルプロピオネート、ポリ(ビニルラウレート)、植物起源のトリグリセリド等のコレステロールエステル(例えば水素化植物油)、ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)等の粘性ポリエステル、並びにこれらの混合物を使用することもできる。植物起源のトリグリセリドとしては、Rheox社の「Thixinr」等の水素化ひまし油の誘導体を使用することができます。30

【0232】

シリコーンペースト状脂肪物質としては、8から24の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ型のペンダント鎖を有する20から55℃の融点の、ステアリルジメチコーン等のポリジメチルシロキサン(PDMSs)(特に、Dow Corning社からDC2503及びDC25514の商品名で販売されているもの)を挙げることができる。

【0233】

前記ペースト状脂肪物質は組成物の全重量に対して0.5から60重量の割合で、好ましくは2から45重量%の割合で、より好ましくは5から30重量%の割合で存在することができる。40

【0234】

本発明の組成物は、1以上の化粧品的に許容可能(許容可能な耐性、毒性及び感覚)な有機溶媒をも含むことができる。これらの有機溶媒は一般に組成物の全重量に対して、0から90重量%、好ましくは0.1から90重量%、より好ましくは10から90重量%、更により好ましくは30から90重量%の範囲の含量で存在することができる。

【0235】

本発明の組成物に使用可能な溶媒として、上記の親水性有機溶媒の他に、メチルエチル50

ケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサンノン及びアセトン等の室温で液体のケトン；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の室温で液体のプロピレングリコールエーテル；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル及び酢酸イソペンチル等の短鎖（全部で3から8の炭素原子を含む）エステル；ジエチルエーテル、ジメチルエーテル又はジクロロジエチルエーテル等の室温で液体のエーテル；デカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン及びシクロヘキサン等の室温で液体のアルカン；トルエン及びキシレン等の室温で液体の芳香環状化合物を；ベンズアルデヒド及びアセトアルデヒド等の室温で液体のアルデヒド；並びにこれらの混合物を言及することができる。

10

【0236】

本発明では、「ワックス」の用語は、室温（25℃）で固体であり、可逆の固体／液体の状態変化を受け、且つ、30℃以上の（120℃までとしうる）融点を有する、親油性化合物を意味する。

【0237】

ワックスを液体とする（溶融）と、油が存在すればそれと混和して微視的に均一な混合物を形成することが可能となるが、その混合物を室温に戻すと、当該混合物の油中でワックスの再結晶が得られる。ワックスの融点は示差熱量計（DSC）を用いて測定することができ、例えば、Mettler社のDSC30の名称で市販の熱量計が使用可能である。

20

【0238】

ワックスは0.05MPaから15MPaの範囲の、好ましくは6MPaから15MPaの範囲の硬度を有することができる。硬度は、0.1mm／秒の測定速度で動き0.3mmの浸透深さまでワックスに侵入する直径2mmのステンレス鋼シリンドーを備えるRhéo社からTA-XT21の名称で市販のtexturometerを用いて20℃で圧縮力を測定することによって決定される。

【0239】

ワックスは炭化水素系ワックス、フルオロワックス及び／又はシリコーンワックスであってよく、植物、動物、鉱物及び／又は合成起源であってよい。特に、ワックスは25℃より高い、好ましくは45℃より高い融点を有する。

30

【0240】

本発明の組成物で使用されうるワックスとしては、ミツロウ、カルナウバワックス又はカンデリラワックス、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、セレシン又はオゾケライト、合成ワックス、例えば、ポリエチレンワックス又はフィッシュートロプシュワックス、及び、シリコーンワックス、例えば、16から45の炭素原子を含むアルキル又はアルコキシジメチコンを挙げることができる。

【0241】

ゴムは一般に高分子量のポリジメチルシロキサン（PDMSs）又はセルロースゴム又は多糖類であり、ペースト状物質は一般に炭化水素系化合物、例えば、ラノリン及びその誘導体、又は、PDMSsである。

40

【0242】

前記固体物質の性質及び量は所望の機械特性及びテキスチャーに依存する。参考として、前記組成物は組成物の全重量に対して0から50重量%、好ましくは1から30重量%のワックスを含むことができる。

【0243】

前記ポリマーは1以上の補助皮膜形成剤と組み合わされてもよい。そのような皮膜形成剤は所望の機能を満たしうる、当業者に周知の任意の化合物から選択されることができ、特に、可塑剤及び凝集剤から選択されうる。

【0244】

本発明の組成物は、当業者に周知の、水溶性染料、及び、顔料、真珠光沢顔料及びフレーク等の粉体染料から選択される1以上の染料をも含むことができる。染料は、本発明の

50

組成物中に、組成物の全重量に対して0.01から50重量%、好ましくは0.01から30重量%の含量で存在することができる。

【0245】

「顔料」の用語は、任意の形状の、白色又は有色の、鉱物又は有機物粒子を意味するものと理解されるべきであり、生理学的に許容可能な媒体には不溶であり、組成物を着色するためのものである。

【0246】

「真珠光沢顔料」の用語は、任意の形状の、真珠光沢粒子を意味するものと理解されるべきであり、特にある種の貝殻中で軟体動物によって生産され、或いは、合成される。

【0247】

顔料は白色又は有色であり、鉱物又は有機物である。鉱物顔料の中では任意に表面処理された二酸化チタン、酸化ジルコニア又は酸化セリウム、また、酸化亜鉛、酸化鉄（黒、黄色及び赤）又は酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンブルー、クロム水和物及びフェリックブルー、並びに、アルミニウム粉末又は銅粉末等の金属粉末を挙げることができる。有機顔料の中ではカーボンブラック、D & C型ピグメント、コチニールカーマイン系、バリウム系、ストロンチウム系、カルシウム系又はアルミニウム系レーキを挙げることができる。

【0248】

天然又は合成の、有機又は無機物質、例えばガラス、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、テレフタレート、セラミックス又はアルミナを含む粒子等の所定の効果を有する顔料も言及されうる。前記物質は例えばアルミニウム、金、銀、プラチナ、銅又は青銅等の金属物質或いは例えば二酸化チタン、酸化鉄又は酸化クロム等の金属酸化物、並びに、これらの混合物で被覆され又は被覆されていないものである。

【0249】

真珠光沢顔料は、チタン又はオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ等の白色真珠光沢顔料；酸化鉄で被覆された雲母チタン、特にフェリックブルー又は酸化クロムで被覆された雲母チタン、上記のタイプの有機顔料で被覆された雲母チタン等の有色真珠光沢顔料；並びにオキシ塩化ビスマス系の真珠光沢顔料から選択することができる。干渉顔料、特に液晶顔料又は多層顔料もまた使用されうる。

【0250】

水溶性染料は、例えば、ビートの根の汁又はメチレンブルーである。

【0251】

本発明の組成物は、1以上のフィラーをも含むことができ、特に、組成物の全重量の0.01から50重量%、好ましくは0.01から30重量%含むことができる。「フィラー」の用語は、無色又は白色の、任意の形状の鉱物性又は合成粒子を意味するものと理解されるべきであり、それは組成物が製造される温度に関係なく、組成物の媒体中に不溶である。これらのフィラーは組成物のレオロジー又はテキスチャーを特に修正するものである。

【0252】

フィラーは、（例えばリーフレット形、立方形、六角形、直斜方晶等の）結晶形に係わらず、板状、球状又は長方形といった任意の形状の鉱物性又は有機性のものであることができる。タルク、マイカ、シリカ、カオリノ、ポリアミド（ナイロン（登録商標））粉末（Atochem社のOrgasol（登録商標））、ポリ-β-アラニン粉末及びポリエチレン粉末、ポリテトラフルオロエチレンポリマー（テフロン（登録商標））の粉末、ラウロイルリジン、澱粉、窒化硼素、例えば（Nobel Institute）Expancel（登録商標）といったポリビニリデンクロライド／アクリロニトリル製のもの等の中空ポリマーミクロスフェア、アクリル酸コポリマー（Dow Corning社のPolytrap（登録商標））、シリコーン樹脂ミクロビーズ（例えば東芝シリコーン社のTospearls（登録商標））、エラストマー性ポリオルガノシロキサン粒子、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、ハイドロキシアパタイト、中空シリカミクロスフェア（Maprecos社のSilica Beads（登録商

10

20

30

40

50

標)) 、ガラス又はセラミックマイクロカプセル、8から22の、好ましくは12から18の炭素原子を含む有機カルボン酸から誘導される金属石鹼(例えば亜鉛、マグネシウム又はリチウムステアレート、亜鉛ラウレート、又はマグネシウムミリストート)等が挙げられる。

【0253】

本発明の組成物は、化粧品で通常使用される成分、例えば、ビタミン、増粘剤、微量元素、軟化剤、金属イオン隔離剤、香料、酸性化剤、塩基性化剤、保存剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、抗酸化剤、抜け毛防止剤、抗ふけ剤、プロペラント、又は、これらの混合物をも含むことができる。

【0254】

言うまでもないが、当業者は、本発明の組成物の有利な特性が、全く或いは実質的に全く悪影響を受けないように、添加する場合は、これらの任意追加成分及び/又はその量を注意深く選択するであろう。

【0255】

本発明の組成物は、特に、懸濁液、分散液、溶液、ゲル、エマルション、特に水中油型(O/W)エマルション、油中水型(W/O)エマルション、又は、多相エマルション(W/O/W又はポリオール/O/W又はO/W/Oエマルション)の形態;クリーム、ムース、ベシクル分散物、特にイオン性又は非イオン性脂質の分散物、二相又は多相ローション、スプレー、パウダー、又は、ペースト、特にソフトペースト(特に、コーン/プレートジオメトリーで10分間測定後に、200/sの専断速度下で25℃で約0.1から40Pa·sの動粘度を有するペースト)の形態にあることができる。前記組成物は無水であることもでき、例えば、無水ペーストでもよい。

【0256】

当業者であれば、使用される成分の特性、特に基体への溶解性を第1に、そして、組成物の用途を第2に考慮しつつ一般的な知識に基づいて、適切な存在形態及びその調製方法を選択することができる。

【0257】

本発明の組成物は、メーケアップ組成物、例えば肌色製品(ファンデーション)、メーケアップルージュ、アイシャドウ、リップケア製品、コンシーラー製品、ブラッシャー、マスカラ、アイライナー、アイブローメーケアップ製品、リップペンシル又はアイペンシル、ネイルケア製品、例えばマニキュア、ボディメーケアップ製品及びヘアメイケアップ製品(マスカラ)でありうる。

【0258】

本発明の組成物が肌色製品である場合は、それは好ましくは前記第1の態様のポリマー、特に50℃から100℃の範囲のガラス転移温度を有するブロック及び-100℃から0℃のガラス転移温度を有するブロックを含むポリマーを含む。好ましくは、前記ブロックポリマーは既述した第1の態様の第3及び第8の形態のブロックポリマーから選択される。

【0259】

本発明の組成物はボディ及び顔の皮膚のケア製品であってもよく、特に、抗太陽製品又は皮膚着色製品(日焼け製品等)であってよい。

【0260】

本発明の組成物はヘアケア製品であってもよく、特に、ヘアスタイルを保持し、又は毛髪を形作るための製品であってよい。ヘア組成物は好ましくはシャンプー、ヘアセットティングゲル及びローション、ブロー乾燥ローション及び固定及びスタイリング組成物である。

【0261】

下記の実施例は、(本発明を)制限するものではなく、またその組成物は本発明のポリマーを含んでいる。量はグラムで表される。

【実施例3】

10

20

30

40

50

【0262】

実施例17：マニキュア

下記の組成を有するマニキュアが調製された。

【0263】

実施例1のポリマー 活性成分で23.8g

酢酸ブチル 24.99g

イソプロパノール 10.71g

ヘキシレンギリコール 2.5g

D C レッド7レーキ 1g

ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト (Elemen 10 tis社からのBentone (登録商標) 27V) 1.3g

酢酸エチル 全量が100gとなる量

【0264】

爪への塗布後、このマニキュアは非常に良好な保持力と衝撃強度特性を有することがわかった。

【0265】

実施例18：マスカラ組成物

下記の組成を有するマスカラが調製された。

【0266】

ミツロウ 8g

20

パラフィンワックス 3g

カルナウバワックス 6g

ジステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト (Elem entis社からのBentone (登録商標) 38V) 5.3g

プロピレンカーボネート 1.7g

フィラー 1g

顔料 5g

実施例4のポリマー 活性成分で12g

イソドデカン 全量が100gとなる量

【0267】

30

睫毛への塗布後、このマスカラの皮膜の保持力は非常に満足のいくものであった。

【0268】

実施例19：マスカラ組成物

下記の組成を有するマスカラが調製された。

【0269】

ミツロウ 8g

パラフィンワックス 3g

カルナウバワックス 6g

ジステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト (Elem entis社からのBentone (登録商標) 38V) 5.3g

40

プロピレンカーボネート 1.7g

フィラー 1g

顔料 5g

実施例7のポリマー 活性成分で12g

イソドデカン 全量が100gとなる量

【0270】

睫毛への塗布後、このマスカラの皮膜の保持力は非常に満足のいくものであった。

【0271】

実施例20：スティック形口紅

下記の組成を有する口紅が調製された。

50

【0272】

ポリエチレンワックス 15%
実施例5のポリマー 活性成分で15%
水素化ポリイソブテン（日本油脂（株）からのパーリーム） 26%
顔料 8.6%
イソドデカン 全量が100gとなる量

【0273】

唇への塗布後に得られた組成物の皮膜は良好な保持力特性を示した。

【0274】

実施例21：W/Oファンデーション

下記の化合物を含むファンデーションが調製された。

10

【0275】

相A セチルジメチコーンコポリオール（Goldschmidt社のAbil EM 90） 3g
イソステアリルジグリセリルスクシネート（Condea社のImwitor 780K） 0.6g
イソドデカン 18.5g
顔料混合物（疎水性酸化チタン及び酸化鉄） 10g
実施例5のポリマー 活性成分で8.7g
ポリアミド粉末（Dupont de Nemours社のNylon-12） 8g
香料 0.5g

相B 水 全量が100gとなる量

20

硫酸マグネシウム 0.7g

保存剤（メチルパラベン） 0.2g

相C 水 2g

保存剤（ジアゾリルウレア） 0.25g

【0276】

実施例22：マニキュア

【0277】

実施例12のポリマー 活性成分で23.8g

酢酸ブチル 24.99g

30

イソプロパノール 10.71g

ヘキシレングリコール 2.5g

D C レッド7レーキ 1g

ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト（Elementis社からのBentone（登録商標）27V） 1.3g

酢酸エチル 全量が100gとなる量

【0278】

実施例23：マスカラ組成物

【0279】

ミツロウ 8g

40

パラフィンワックス 3g

カルナウバワックス 6g

ジステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト（Elementis社からのBentone（登録商標）38V） 5.3g

プロピレンカーボネート 1.7g

フィラー 1g

顔料 5g

実施例14のポリマー 活性成分で12g

イソドデカン 全量が100gとなる量

【0280】

実施例24：スティック形口紅

50

【0281】

ポリエチレンワックス 15 %
実施例13のポリマー 活性成分で10 %
水素化ポリイソブテン（日本油脂（株）からのパーリーム） 26 %
顔料 8. 6 %
イソドデカン 全量が100 gとなる量

【0282】

実施例25：W/Oファンデーション

【0283】

相A セチルジメチコーンコポリオール（Goldschmidt社のAbil EM 90） 3 g 10
イソステアリルジグリセリルスクシネット（Condea社のImwitor 780K） 0. 6 g
イソドデカン 18. 5 g
顔料混合物（疎水性酸化チタン及び酸化鉄） 10 g
実施例15のポリマー 活性成分で8. 7 g
ポリアミド粉末（Dupont de Nemours社のNylon-12） 8 g
香料 0. 5 g

相B 水 全量が100 gとなる量

硫酸マグネシウム 0. 7 g
保存剤（メチルパラベン） 0. 2 g

相C 水 2 g

20

保存剤（ジアゾリルウレア） 0. 25 g

【0284】

実施例26：W/Oファンデーション

【0285】

相A オキシプロピレン化オキシエチレン化ジメチルポリシロキサンとシクロジメチルペ
ンタシロキサンとの混合物（85/15）（Goldschmidt社のAbil EM 97） 1. 8 g
イソステアリルジグリセリルスクシネット（Condea社のImwitor 780K） 0. 6 g
シクロペンタジメチルシロキサン 6 g
イソドデカン 全量が100 gとなる量
顔料混合物（疎水性酸化チタン及び酸化鉄） 10 g

30

実施例4のポリマー 活性成分で2. 1 g

ポリアミド粉末（Dupont de Nemours社のNylon-12） 8 g

相B 水 41. 4 g

硫酸マグネシウム 0. 7 g
保存剤 0. 3 g

【0286】

実施例27：W/Oファンデーション

【0287】

相A オキシプロピレン化オキシエチレン化ジメチルポリシロキサンとシクロジメチルペ
ンタシロキサンとの混合物（85/15）（Goldschmidt社のAbil EM 97） 1. 8 g 40
イソステアリルジグリセリルスクシネット（Condea社のImwitor 780K） 0. 6 g
シクロペンタジメチルシロキサン 6 g
イソドデカン 全量が100 gとなる量
顔料混合物（疎水性酸化チタン及び酸化鉄） 10 g

実施例10のポリマー 活性成分で2. 1 g

ポリアミド粉末（Dupont de Nemours社のNylon-12） 8 g

相B 水 41. 4 g

硫酸マグネシウム 0. 7 g
保存剤 0. 3 g

50

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 7/04	A 6 1 K 7/04	
A 6 1 K 7/06	A 6 1 K 7/06	
(74)代理人 100107836 弁理士 西 和哉		
(74)代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦		
(74)代理人 100110364 弁理士 実広 信哉		
(72)発明者 ベルトラン・リオン フランス・95270・リュザルシュ・リュ・ムッシュー・ル・プランス・3		
(72)発明者 ナタリー・マルティン フランス・95270・ヴィアルヌ・リュ・ドゥ・ラ・マルデル・18		
(72)発明者 ベアトリス・トゥミ フランス・91370・ヴェリエール・ル・ビュイソン・アレ・デ・リラ・15		
F ターム(参考) 4C083 AA081 AA082 AA121 AA122 AA161 AB051 AB232 AB242 AB362 AB432 AC011 AC012 AC101 AC102 AC111 AC112 AC121 AC131 AC342 AC422 AC482 AC682 AC842 AC932 AD022 AD041 AD072 AD091 AD092 AD111 AD162 AD172 AD351 AD611 BB01 BB21 BB41 BB44 BB45 BB46 BB47 BB48 BB53 CC03 CC05 CC11 CC12 CC13 CC14 CC19 CC28 DD08 DD11 DD17 DD22 DD23 DD31 DD32 DD33 DD34 DD39 DD41 EE01 EE07 EE12 EE17 EE29 FF01 4J026 HA11 HA12 HA20 HA23 HA32 HA38 HA49 HB11 HB12 HB19 HB23 HB32 HB38 HB43 HB48 HE01		

**Block polymers and cosmetic compositions
comprising such polymers**

The present invention relates to novel polymers of specific structure.

The present invention also relates to cosmetic compositions comprising such polymers.

Various types of polymer are conventionally used in cosmetic compositions on account of the various properties that they can give to these compositions.

They are used, for example, in makeup or care compositions for the skin, the lips or the integuments, such as nail varnishes or haircare compositions.

However, in using two polymers that are incompatible, i.e. immiscible in the same solvent, within the same composition, a formulator is confronted, as a result of the incompatibility of the polymers, with problems of phase separation or even of decantation, and in general with the production of a non-uniform composition. These problems could only be solved hitherto by the presence in the composition of a compound for rendering the polymers mutually compatible.

The aim of the present invention is to propose a polymer which, when included in a composition, in particular a cosmetic composition, enables this composition to avoid the drawbacks, limitations,

defects and disadvantages of the compositions of the prior art.

This aim is achieved, in accordance with the present invention, by means of a polymer, referred to as a block polymer, comprising at least a first block and at least a second block that are incompatible with each other and that have different glass transition temperatures (T_g), the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block and the said polymer having a polydispersity index I of greater than 2. The expression "at least" one block" means one or more blocks.

The expression "blocks that are incompatible with each other" means that the mixture of the polymer formed by the first block and of the polymer formed by the second block are immiscible in the main polymerisation organic solvent of the block copolymer at room temperature (25°C) and atmospheric pressure (10^5 Pa), for a content of polymers mixture greater or equal to 5% by weight, according to the total weight of the mixture (polymer and solvent), and wherein

- i) said polymers contents in the mixture are such as the corresponding weight ratio ranges from 10/90 to 90/10, and
- ii) each of the polymer corresponding to the first and second blocks has an average molar mass (weight-average or number-average molar mass) equal to the average mass of the block polymer +/- 15%.

The expression "main polymerization organic solvent" means, in case where there is a mixture of polymerization solvents, the polymerization solvent which has the highest content by weight relative to the total weight of the organic polymerisation solvents.

In case where there is a mixture of polymerization solvents and two or more solvents which are present in the same weight ratios, said polymers mixture is immiscible in at least one of the solvent.

In case where the polymerisation is made in a single solvent, said solvent is the main solvent.

The intermediate segment is a block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block of the polymer and allows these blocks to be "compatibilized".

By incorporating these novel polymers into cosmetic compositions, the Applicant has discovered

that some of these polymers described in greater detail hereinbelow have very advantageous cosmetic properties.

In general, these polymers may be incorporated into compositions to a high solids content, typically greater than 10% by weight relative to the total weight of the composition and are easy to formulate. When used in haircare products, they improve both the styling power and the suppleness. They increase the impact strength of nail varnishes and improve the staying power of a wide variety of makeup compositions without causing the user any discomfort.

A subject of the invention is also a cosmetic composition comprising such a polymer.

Another subject of the invention is thus a cosmetic makeup or care process for keratin materials, comprising the application to the keratin materials of a cosmetic composition according to the invention.

The invention also relates to the use of the polymer according to the invention in a cosmetic composition, as an agent for improving the staying power of the said composition.

Finally, the invention relates to the use of the polymer according to the invention in a composition with improved staying power properties.

The block polymer of the composition according to the invention is advantageously a film-forming linear block ethylene polymer.

The term "ethylene polymer" is understood to mean a polymer obtained by the polymerization of monomers containing an ethylenically unsaturated group.

The term "block polymer" is understood to mean a polymer containing at least 2 separate blocks, preferably at least three separate blocks.

The polymer is a polymer with a linear structure. In contrast, a polymer having a non-linear structure is, for example, a polymer with a branched, star, grafted or other structure.

The term "film-forming polymer" is understood to mean a polymer capable of forming, by itself or in the presence of an auxiliary film-forming agent, a continuous film that adheres to a support, especially to keratinous materials.

The polymer according to the invention preferably does not comprise any silicon atoms in its skeleton. The term "skeleton" means the main chain of the polymer, as opposed to the pendent side chains.

Preferably, the polymer according to the invention is not water-soluble, that is to say the polymer is not soluble in water or in a mixture of water and of linear or branched lower monoalcohols having from 2 to 5 carbon atoms, such as ethanol, isopropanol or n-propanol, without pH modification, with an active material content of less than 1% by weight, at room temperature (25°C).

Preferably, the polymer according to the invention is not water-soluble, i.e. the polymer is not soluble in water or in a mixture of water and hydrophilic organic solvent(s) without adjusting the pH, to an active material content of at least 1% by weight, at room temperature (25°C).

The expression "hydrophilic organic solvent" means alcohols and especially linear or branched lower monoalcohols containing from 2 to 5 carbon atoms, for instance ethanol, isopropanol or n-propanol, and polyols, for instance glycerol, diglycerol, propylene glycol, sorbitol and pentylene glycol, and polyethylene glycols, or hydrophilic C₂ ethers and C₂-C₄ aldehydes.

The polymer according to the invention is preferably not an elastomer.

The expression "non-elastomeric polymer" means a polymer which, when submitted to a stretching stress (for example when stretched by 30% of the original length) do not return to approximately its original length when released.

Specifically, "non-elastomeric polymer" means a polymer with an instantaneous recovery R_i < 50% and a delayed recovery R_{2h} < 70% after having undergone a 30% elongation. Preferably, R_i is < 30% and R_{2h} is < 50%

More specifically, the elastomeric nature of the polymer is determined according to the following protocol:

A polymer film is prepared by pouring a solution of the polymer into a Teflon-coated mould followed by drying for 7 days under ambient conditions regulated to $23 \pm 5^\circ\text{C}$ and $50 \pm 10\%$ relative humidity.

A film about $100 \mu\text{m}$ thick is thus obtained, from which are cut rectangular specimens (for example using a punch) 15 mm wide and 80 mm long.

This sample is subjected to a tensile stress using a machine sold under the reference Zwick, under the same temperature and humidity conditions as for the drying operation.

The specimens are drawn at a speed of 50 mm/minute and the distance between the jaws is 50 mm, which corresponds to the initial length (l_0) of the specimen.

The instantaneous recovery R_i is determined in the following manner:

- the specimen is stretched by 30% (ϵ_{\max}), i.e. about 0.3 times its initial length (l_0)
- the stress is released by applying a return speed equal to the tensile speed, i.e. 50 mm/minute, and the residual elongation percentage of the specimen, after returning to zero stress (ϵ_1), is measured.

The percentage instantaneous recovery (R_i) is given by the formula below:

$$R_i = ((\epsilon_{max} - \epsilon_i) / \epsilon_{max}) \times 100$$

To determine the delayed recovery, the residual percentage degree of elongation of the specimen (ϵ_{2h}) is measured 2 hours after returning to zero stress.

The delayed recovery in % (R_{2h}) is given by the formula below:

$$R_{2h} = ((\epsilon_{max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{max}) \times 100$$

As an example, a polymer according to a specific embodiment of the invention preferably has an instantaneous recovery R_i of 10% and a delayed recovery R_{2h} of 30%.

The polymer according to the invention comprises at least a first block and at least a second block that are incompatible with each other and that have different glass transition temperatures (T_g), the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block, the said polymer having a polydispersity index I of greater than 2.

It is pointed out that, in the text hereinabove and hereinbelow, the terms "first" and

"second" blocks do not in any way condition the order of the said blocks in the structure of the polymer.

The polydispersity index I of the polymer is equal to the ratio of the weight-average mass M_w to the number-average mass M_n .

The weight-average (M_w) and number-average (M_n) molar masses are determined by gel permeation liquid chromatography (THF solvent, calibration curve established with linear polystyrene standards, refractometric detector).

The weight-average mass (M_w) of the polymer according to the invention is preferably less than or equal to 300 000, for example ranging from 35 000 to 200 000 and better still from 45 000 to 150 000.

The number-average mass (M_n) of the polymer according to the invention is preferably less than or equal to 70 000, for example ranging from 10 000 to 60 000 and better still from 12 000 to 50 000.

Preferably, the polydispersity index of the polymer according to the invention is greater than 2, for example ranging from 2 to 9, preferably greater than or equal to 2.5, for example ranging from 2.5 to 8 and better still greater than or equal to 2.8 and especially ranging from 2.8 to 6.

Each block of the polymer according to the invention is derived from one type of monomer or from several different types of monomer.

This means that each block may consist of a homopolymer or a copolymer; this copolymer constituting the block may in turn be random or alternating.

Advantageously, the intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block of the polymer is a random polymer.

Preferably, the intermediate block is essentially derived from constituent monomers of the first block and of the second block.

The term "essentially" means at least 85%, preferably at least 90%, better still 95% and even better still 100%.

Advantageously, the intermediate block has a glass transition temperature Tg that is between the glass transition temperatures of the first and second blocks.

According to the invention, the first and second blocks have different glass transition temperatures.

The glass transition temperatures indicated for the first and second blocks may be theoretical Tg values determined from the theoretical Tg values of the

constituent monomers of each of the blocks, which may be found in a reference manual such as the Polymer Handbook, 3rd Edition, 1989, John Wiley, according to the following relationship, known as Fox's law:

$$1/Tg = \sum_i (w_i/Tg_i),$$

w_i being the mass fraction of the monomer i in the block under consideration and Tg_i being the glass transition temperature of the homopolymer of the monomer i.

Unless otherwise indicated, the Tg values indicated for the first and second blocks in the present patent application are theoretical Tg values.

The difference between the glass transition temperatures of the first and second blocks is generally greater than 10°C, preferably greater than 20°C and better still greater than 30°C.

In particular, the first block may be chosen from:

- a) a block with a Tg of greater than or equal to 40°C,
- b) a block with a Tg of less than or equal to 20°C,
- c) a block with a Tg of between 20 and 40°C, and the second block chosen from a category a), b) or c) that is different from the first block.

In the present invention, the expression:
"between ... and ..." is intended to denote a range of values for which the limits mentioned are excluded, and
"from ... to ..." and "ranging from ... to ..." are intended to denote a range of values for which the limits are included.

a) Block with a Tg of greater than or equal to 40°C

The block with a Tg of greater than or equal to 40°C has, for example, a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C, better still ranging from 50 °C to 100 °C, and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C.

The block with a Tg of greater than or equal to 40°C may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of greater than or equal to 40°C. This first block may be a homopolymer consisting of only one type of monomer (for which the Tg of the corresponding homopolymer is greater than or equal to 40°C).

In the case where the first block is a copolymer, it may be totally or partially derived from one or more monomers, the nature and concentration of

which are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is greater than or equal to 40°C. The copolymer may comprise, for example:

- monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have Tg values of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C, and

- monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have Tg values of less than 40°C, chosen from monomers with a Tg of between 20 and 40°C and/or monomers with a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, as described later.

The monomers whose homopolymers have a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen, for example, from the following monomers, also known as the main monomers:

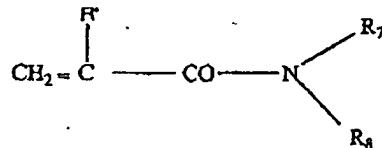
- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$
in which R₁ represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or

isobutyl group or R₁ represents a C₄ to C₁₂ cycloalkyl group,

- acrylates of formula CH₂ = CH-COOR₂

in which R₂ represents a C₄ to C₁₂ cycloalkyl group such isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which R₇ and R₈, which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched C₁ to C₁₂ alkyl group such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isoctyl or isononyl group; or R₇ represents H and R₈ represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and R' denotes H or methyl. Examples of monomers that may be mentioned include N-butylacrylamide, N-t-butylacrylamide, N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide and N,N-dibutylacrylamide,

- and mixtures thereof.

Main monomers that are particularly preferred are methyl methacrylate, isobutyl (meth)acrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

b) Block with a T_g of less than or equal to 20°C

The block with a T_g of less than or equal to 20°C has, for example, a T_g ranging from -100 to 20°C,

preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than or equal to 10°C, for example ranging from - 100 °C to 0 °C, and further better ranging from -50°C to 0°C.

The block with a Tg of less than or equal to 20°C may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of less than or equal to 20°C. This second block may be a homopolymer consisting of only one type of monomer (for which the Tg of the corresponding homopolymer is less than or equal to 20°C).

In the case where the block with a Tg of less than or equal to 20°C is a copolymer, it may be totally or partially derived from one or more monomers, the nature and concentration of which are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is less than or equal to 20°C.

It may comprise, for example

- one or more monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100°C to 20°C, preferably less than 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better

still less than 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, and

- one or more monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of greater than 20°C, such as monomers with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C and/or monomers with a Tg of between 20 and 40°C, as described above.

Preferably, the block with a Tg of less than or equal to 20°C is a homopolymer.

The monomers whose homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C are preferably chosen from the following monomers, or main monomer:

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 representing a linear or branched C₁ to C₁₂ unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated,

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$,

R_4 representing a linear or branched C₆ to C₁₂ unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated,

- vinyl esters of formula $R_5-CO-O-CH=CH_2$

in which R_5 represents a linear or branched C_4 to C_{12} alkyl group,

- C_4 to C_{12} alcohol and vinyl alcohol ethers,

- $N-(C_4$ to $C_{12})$ alkyl acrylamides, such as

N -octylacrylamide,

- and mixtures thereof.

The main monomers that are particularly preferred for the block with a T_g of less than or equal to $20^\circ C$ are alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group, such as methyl acrylate, isobutyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

c) Block with a T_g of between 20 and $40^\circ C$

The block with a T_g of between 20 and $40^\circ C$ may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers (or main monomer) which are such that the homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of between 20 and $40^\circ C$. This first block may be a homopolymer, consisting of only one type of monomer (for which the T_g of the corresponding homopolymer ranges from $20^\circ C$ to $40^\circ C$).

The monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of between 20 and $40^\circ C$ are

preferably chosen from n-butyl methacrylate, cyclodecyl acrylate, neopentyl acrylate and isodecylacrylamide, and mixtures thereof.

In the case where the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer, it is totally or partially derived from one or more monomers (or main monomer) whose nature and concentration are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is between 20 and 40°C.

Advantageously, the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer totally or partially derived from:

- main monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40°C to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50 to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C, as described above, and/or
- main monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than or equal to 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, as described above,

the said monomers being chosen such that the Tg of the copolymer forming the first block is between 20 and 40°C.

Such main monomers are chosen, for example, from methyl methacrylate, isobornyl acrylate and methacrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

Preferably, the proportion of the second block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 20% to 50% by weight of the polymer.

However, each of the blocks may contain in small proportion at least one constituent monomer of the other block.

Thus, the first block may contain at least one constituent monomer of the second block, and vice versa.

Each of the first and/or second blocks may comprise, in addition to the monomers indicated above, one or more other monomers known as additional monomers, which are different from the main monomers mentioned above.

The nature and amount of this or these additional monomer(s) are chosen such that the block in

which they are present has the desired glass transition temperature.

This additional monomer is chosen, for example, from:

a) hydrophilic monomers such as:

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one carboxylic or sulphonic acid function, for instance:

acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic anhydride, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, acrylamidopropanesulphonic acid, vinylbenzoic acid, vinylphosphoric acid, and salts thereof,

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one tertiary amine function, for instance 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate and dimethylaminopropylmethacrylamide, and salts thereof,

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ in which R_6 represents a linear or branched alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups (for instance 2-hydroxypropyl methacrylate and

2-hydroxyethyl methacrylate) and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as trifluoroethyl methacrylate,

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$,
 R_9 representing a linear or branched C₆ to C₁₂ alkyl group in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms (Cl, Br, I or F);
- acrylates of formula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$,
 R_{10} representing a linear or branched C₁ to C₁₂ alkyl group substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as 2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate, or R_{10} represents a (C₁-C₁₂)alkyl-O-POE (polyoxyethylene) with repetition of the oxyethylene unit 5 to 30 times, for example methoxy-POE, or

- R_{10} represents a polyoxyethylenated group comprising from 5 to 30 ethylene oxide units

b) ethylenically unsaturated monomers comprising one or more silicon atoms, such as methacryloxy-propyltrimethoxysilane and methacryloxypropyl-tris(trimethylsiloxy)silane,

- and mixtures thereof.

Additional monomers that are particularly preferred are acrylic acid, methacrylic acid and trifluoroethyl methacrylate, and mixtures thereof.

According to one preferred embodiment, the polymer according to the invention is a non-silicone polymer, i.e. a polymer free of silicon atoms.

This or these additional monomer(s) generally represent(s) an amount of less than or equal to 30% by weight, for example from 1% to 30% by weight, preferably from 5% to 20% by weight and more preferably from 7% to 15% by weight, relative to the total weight of the first and/or second blocks.

Preferably, each of the first and second blocks comprises at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters, and eventually at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

Advantageously, each of the first and second blocks is totally derived from at least one monomer chosen from acrylic acid, (meth)acrylic acid esters, and eventually from at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

Preferably, the polymer according to the invention is free of styrene. "Polymer free of styrene" means that the polymer contains less than 10% by weight,

relative to the total weight of the polymer, preferably less than 5% by weight, better still, less than 2% by weight and even better still less than 1% by weight, or even does not contain styrene monomer such as styrene, styrene derivatives such as for instance methylstyrene, chlorostyrene or chloromethylstyrene.

The polymer according to the invention may be obtained by free-radical solution polymerization according to the following preparation process:

- a portion of the polymerization solvent is introduced into a suitable reactor and heated until the adequate temperature for the polymerization is reached (typically between 60 and 120°C),
- once this temperature is reached, the constituent monomers of the first block are introduced in the presence of some of the polymerization initiator,
- after a time T corresponding to a maximum degree of conversion of 90%, the constituent monomers of the second block and the rest of the initiator are introduced,
- the mixture is left to react for a time T' (ranging from 3 to 6 hours), after which the mixture is cooled to room temperature,

- the polymer dissolved in the polymerization solvent is obtained.

The term "polymerization solvent" means a solvent or a mixture of solvents. The polymerization solvent may be chosen especially from ethyl acetate, butyl acetate, alcohols such as isopropanol or ethanol, aliphatic alkanes such as isododecane, and mixtures thereof. Preferably, the polymerization solvent is a mixture of butyl acetate and isopropanol or isododecane.

First embodiment

According to a first embodiment, the polymer according to the invention comprises a first block with a T_g of greater than or equal to 40°C, as described above in a) and a second block with a T_g of less than or equal to 20°C, as described above in b).

Preferably, the first block with a T_g of greater than or equal to 40°C is a copolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, such as the monomers described above.

Advantageously, the second block with a T_g of less than or equal to 20°C is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition

temperature of less than or equal to 20°C, such as the monomers described above.

Preferably, the proportion of the block with a Tg of greater than or equal to 40°C ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

Preferably, the proportion of the block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 5% to 75%, preferably from 15% to 50% and better still from 25% to 45% by weight of the polymer.

Thus, according to a first variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example having a Tg ranging from 70 to 110°C, which is a methyl methacrylate/acrylic acid copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is a methyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate copolymer.

According to a second variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 70 to 100°C, which is a methyl methacrylate/acrylic acid/trifluoroethyl methacrylate copolymer,

- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is a methyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate random copolymer.

According to a third variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a fourth variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl acrylate/methyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and

- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a fifth variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 95 to 125°C, which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a sixth variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

According to a seventh variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 95 to 125°C, which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

According to an eighth variant, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 60 to 90°C, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

The examples that follow illustrate, in a non-limiting manner, polymers corresponding to this first embodiment.

The amounts are expressed in grams.

Example 1: Preparation of a poly(methyl methacrylate)/
acrylic acid/methyl acrylate) polymer

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C in 1 hour. 180 g of methyl methacrylate, 30 g of acrylic acid, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl acrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and the mixture is then cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a poly(methyl methacrylate/acrylic acid) first block with a Tg of 100°C, a polymethyl acrylate second block with a Tg of 10°C and an intermediate block which is a methyl

methacrylate/acrylic acid/polymethyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 52 000 and a number-average mass of 18 000, i.e. a polydispersity index I of 2.89.

Example 2: Preparation of a poly(methyl methacrylate)/acrylic acid/methyl methacrylate) polymer

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C in 1 hour. 150 g of methyl methacrylate, 30 g of acrylic acid, 30 g of methyl acrylate, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl acrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and the mixture is then cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a poly(acrylic acid/methyl methacrylate) first block with a Tg of 80°C, a polymethyl acrylate second block with a Tg of 10°C and an intermediate block which is an acrylic acid/methyl acrylate/polymethyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 50 000 and a number-average mass of 17 000, i.e. a polydispersity index I of 2.95.

Example 3: Preparation of a poly(acrylic acid/methyl acrylate/polymethyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate) polymer

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C in 1 hour. 120 g of methyl methacrylate, 30 g of acrylic acid, 60 g of trifluoroethyl methacrylate, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl acrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and the mixture is then cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a poly(acrylic acid/methyl methacrylate/trifluoroethyl methacrylate) first block with a Tg of 85°C, a polymethyl acrylate second block with a Tg of 10°C and an intermediate block which is an acrylic acid/methyl acrylate/polymethyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 53 000 and a number-average mass of 17 500, i.e. a polydispersity index I of 3.03.

Example 4: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over

1 hour. 120 g of isobornyl acrylate, 90 g of isobutyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of 2-ethylhexyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate) first block with a Tg of 80°C, a poly-2-ethylhexyl acrylate second block with a Tg of -70°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 77 000 and a number-average mass of 19 000, i.e. a polydispersity index I of 4.05.

Example 5: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 150 g of isobornyl acrylate, 60 g of methyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of 2-ethylhexyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate) first block with a Tg of 100°C, a poly-2-ethylhexyl acrylate second block with a Tg of -70°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 76 500 and a number-average mass of 22 000, i.e. a polydispersity index I of 3.48.

Example 6: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 90 g of isobornyl acrylate, 60 g of methyl methacrylate, 50 g of isododecane and 1.5 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

150 g of 2-ethylhexyl acrylate, 150 g of isododecane and 1.5 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate) first block with a Tg of 100°C, a poly-2-ethylhexyl acrylate second block with a

Tg of -70°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 76 500 and a number-average mass of 22 000, i.e. a polydispersity index I of 3.48.

Example 7: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 105 g of isobornyl acrylate, 105 g of isobornyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of 2-ethylhexyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate) first block with a Tg of 110°C, a poly-2-ethylhexyl acrylate second block with a Tg of -70°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 103 900 and a number-average mass of 21 300, i.e. a polydispersity index I of 4.89.

Example 8: Preparation of a poly(isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 120 g of isobornyl methacrylate, 90 g of isobutyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of isobutyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoyl-

peroxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate) first block with a T_g of 95°C, a polyisobutyl acrylate second block with a T_g of -20°C and an intermediate block which is an isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 100 700 and a number-average mass of 20 800, i.e. a polydispersity index I of 4.85.

Example 9: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/isobutyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 105 g of isobornyl acrylate, 105 g of isobornyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of isobutyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate) first block with a Tg of 110°C, a polyisobutyl acrylate second block with a Tg of -20°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/isobutyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 151 000 and a number-average mass of 41 200, i.e. a polydispersity index I of 3.66.

Example 10: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 120 g of isobornyl acrylate, 90 g of isobutyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of

2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of isobutyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate) first block with a Tg of 75°C, a polyisobutyl acrylate second block with a Tg of -20°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight average mass of 144 200 and a number-average mass of 49 300, i.e. a polydispersity index I of 2.93.

Second embodiment

According to a second embodiment, the polymer according to the invention comprises a first block having a glass transition temperature (Tg) of between

20 and 40°C, in accordance with the blocks described in c) and a second block having a glass transition temperature of less than or equal to 20°C, as described above in b) or a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, as described in a) above.

Preferably, the proportion of the first block with a Tg of between 20 and 40°C ranges from 10% to 85% by weight of the polymer, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70%.

When the second block is a block with a Tg of greater than or equal to 40°C, it is preferably present in a proportion ranging from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 30% to 70% by weight of the polymer.

When the second block is a block with a Tg of less than or equal to 20°C, it is preferably present in a proportion ranging from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 20% to 50% by weight of the polymer.

Preferably, the first block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C.

Advantageously, the second block with a Tg of less than or equal to 20°C or with a Tg of greater than or equal to 40°C is a homopolymer.

Thus, according to a first variant of this second embodiment, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg of 25 to 39°C, which is a copolymer comprising at least one methyl acrylate monomer, at least one methyl methacrylate monomer and at least one acrylic acid monomer,
- a second block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 125°C, which is a homopolymer composed of methyl methacrylate monomers, and
- an intermediate block comprising at least one methyl acrylate, methyl methacrylate monomer, and
- an intermediate block comprising methyl methacrylate, at least one acrylic acid monomer and at least one methyl acrylate monomer.

According to a second variant of this second embodiment, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg of 21 to 39°C, which is a copolymer

comprising isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -65 to -35°C, which is a methyl methacrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a third variant of this second embodiment, the polymer according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg from 21 to 39°C, which is an isobornyl acrylate/methyl acrylate/acrylic acid copolymer,
- a second block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/methyl acrylate/acrylic acid random copolymer.

As a non-limiting illustration, the polymers corresponding to this second embodiment may be prepared as follows.

Example 11: Preparation of a poly(butyl methacrylate/butyl acrylate) polymer

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 210 g of butyl methacrylate, 110 g of butyl acetate and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox[®] 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of butyl acrylate, 90 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and then cooled.

A solution containing 40% of polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a polybutyl methacrylate first block with a Tg of 25°C , a polybutyl acrylate second block with a Tg of -50°C and an intermediate block which is a butyl methacrylate/butyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 57 560 and a number-average mass of 19 025, i.e. a polydispersity index I of 3.03.

Example 12: Preparation of a poly(methyl methacrylate/methyl acrylate/acrylic acid) polymer

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 50.4 g of methyl methacrylate, 21 g of acrylic acid, 138.6 g of methyl acrylate, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl methacrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

The polymer obtained comprises a poly(methyl acrylate/methyl methacrylate/acrylic acid) first block with a Tg of 35°C, a poly(methyl methacrylate) second block with a Tg of 100°C and an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/polymethyl acrylate random polymer.

Example 13: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 105 g of isobornyl acrylate, 50.4 g of isobutyl methacrylate, 54.6 g of 2-ethylhexyl acrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour. This mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of 2-ethylhexyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then diluted and cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

The polymer obtained comprises a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) first block with a Tg of 35°C, a poly(2-ethylhexyl acrylate) second block with a Tg of -50°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer.

Example 14: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 54 g of isobornyl acrylate, 75.6 g of isobutyl methacrylate, 50.4 g of 2-ethylhexyl acrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour. The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

120 g of 2-ethylhexyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethyl hexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then diluted and cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) first block with a Tg of 25°C, a poly(2-ethylhexyl acrylate) second block with a Tg of -50°C and an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer is obtained.

Example 15: Preparation of a poly(isobornyl acrylate/acrylic acid/methyl acrylate) polymer

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 210 g of isobornyl acrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

18 g of isobornyl acrylate, 71.1 g of methyl acrylate, 0.9 g of acrylic acid, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then diluted and cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/methyl acrylate/acrylic acid) first block with a Tg of 25°C, a polyisobornyl acrylate second block with a Tg of 100°C and an intermediate block which is an (isobornyl acrylate/methyl acrylate/acrylic acid) random polymer is obtained.

The following polymer was prepared:

Example 16: Preparation of a poly(methyl methacrylate/methyl acrylate/acrylic acid) polymer

210 g of ethyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 78°C over 1 hour. 54 g of methyl methacrylate, 21 g of acrylic acid, 135 g of methyl acrylate and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 78°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl methacrylate, 90 g of ethyl acetate and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 78°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 78°C for 3 hours and is then diluted with 150 g of ethyl acetate and cooled.

A solution containing 40% polymer active material in ethyl acetate is obtained.

The polymer obtained comprises a poly(methyl acrylate/methyl methacrylate/acrylic acid) first block with a Tg of 35°C, a poly(methyl methacrylate) second block with a Tg of 100°C and an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/polymethyl acrylate random polymer.

This polymer has a weight-average mass of 141 000 and a number-average mass of 50 000, i.e. a polydispersity index I of 2.82.

The invention also relates to cosmetic compositions comprising at least one polymer of specific structure as described above.

Generally, these compositions contain from 0.1% to 60% by weight of active material (or solids) of the polymer according to the invention, preferably from 0.5% to 50% by weight and more preferably from 1% to 40% by weight.

These cosmetic compositions according to the invention comprise, besides the said polymers, a physiologically acceptable medium, i.e. a medium that is compatible with keratin materials, for instance the

skin, the hair, the eyelashes, the eyebrows and the nails.

The said physiologically acceptable medium generally comprises a physiologically acceptable suitable solvent.

The composition may thus comprise a hydrophilic medium comprising water or a mixture of water and hydrophilic organic solvent(s), for instance alcohols and especially linear or branched lower monoalcohols containing from 2 to 5 carbon atoms, for instance ethanol, isopropanol or n-propanol, and polyols, for instance glycerol, diglycerol, propylene glycol, sorbitol or pentylene glycol, and polyethylene glycols, or hydrophilic C₂ ethers and C₂-C₄ aldehydes.

The water or the mixture of water and hydrophilic organic solvents may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 99% by weight and preferably from 10% to 80% by weight relative to the total weight of the composition.

The composition may comprise, besides the block polymer described above according to the invention, an additional polymer such as a film-forming polymer. According to the present invention, the term "film-forming polymer" means a polymer that is capable, by itself or in the presence of an auxiliary film-

forming agent, of forming a continuous film that adheres to a support, especially to keratin materials.

Among the film-forming polymers that may be used in the composition of the present invention, mention may be made of synthetic polymers, of free-radical type or of polycondensate type, and polymers of natural origin, and mixtures thereof. Film-forming polymers that may be mentioned in particular include acrylic polymers, polyurethanes, polyesters, polyamides, polyureas and cellulose-based polymers, for instance nitrocellulose.

The composition may also comprise a fatty phase consisting especially of fatty substances that are liquid at room temperature (in general 25°C) and/or of fatty substances that are solid at room temperature, such as waxes, pasty fatty substances and gums, and mixtures thereof. These fatty substances may be of animal, plant, mineral or synthetic origin. This fatty phase may also contain lipophilic organic solvents.

As fatty substances that are liquid at room temperature, often referred to as oils, which may be used in the invention, mention may be made of: hydrocarbon-based oils of animal origin such as perhydrosqualene; hydrocarbon-based plant oils such as liquid triglycerides of fatty acids of 4 to 10 carbon atoms, for instance heptanoic or octanoic acid

triglycerides, or alternatively sunflower oil, maize oil, soybean oil, grapeseed oil, sesame seed oil, apricot oil, macadamia oil, castor oil, avocado oil, caprylic/capric acid triglycerides, jojoba oil, karite butter, linear or branched hydrocarbons of mineral or synthetic origin, such as liquid paraffin and derivatives thereof, petroleum jelly, polydecenes, hydrogenated polyisobutene such as parleam; synthetic esters and ethers, especially of fatty acids, for instance purcellin oil, isopropyl myristate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-octyldodecyl stearate, 2-octyl-dodecyl erucate, isostearyl isostearate; hydroxylated esters, for instance isostearyl lactate, octyl hydroxy-stearate, octyldodecyl hydroxystearate, diisostearyl malate, triisocetyl citrate, and fatty alcohol heptanoates, octanoates and decanoates; polyol esters, for instance propylene glycol dioctanoate, neopentyl glycol diheptanoate and diethylene glycol diisononanoate; and pentaerythritol esters; fatty alcohols containing from 12 to 26 carbon atoms, for instance octyldodecanol, 2-butyloctanol, 2-hexyldecanol, 2-undecylpentadecanol and oleyl alcohol; partially hydrocarbon-based fluoro oils and/or fluorosilicone oils; silicone oils, for instance volatile or non-volatile, linear or cyclic polymethylsiloxanes (PDMSs), which are liquid or pasty at room temperature, for

instance cyclomethicones, dimethicones, optionally comprising a phenyl group, for instance phenyl trimethicones, phenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxanes, diphenylmethyldimethyltrisiloxanes, diphenyl dimethicones, phenyl dimethicones and polymethylphenyl-siloxanes; mixtures thereof.

These oils may be present in a content ranging from 0.01% to 90% and better still from 0.1% to 85% by weight relative to the total weight of the composition.

Pasty fatty substance is namely a viscous product comprising a liquid fraction and a solid fraction. The term "pasty fatty substance" is understood to mean, within the meaning of the invention, fatty substances having a melting point ranging from 20 to 55°C, preferably 25 to 45°C, and/or a viscosity at 40°C ranging from 0.1 to 40 Pa·s (1 to 400 poises), preferably 0.5 to 25 Pa·s, measured with a Contraves TV or Rhéomat 80 equipped with a rotor rotating at 60 Hz. The person skilled in the art can choose, from the MSr3 and MSr4 rotors, on the basis of his general knowledge, the rotor which makes it possible to measure the viscosity, so as to be able to carry out the measurement of the pasty compound tested.

The melting point values correspond, according to the invention, to the melting peak

measured by the "Dynamic Scanning Colorimetry" method with a rising temperature of 5 or 10°C/min.

Use can be made of one or more pasty fatty substances in the composition of the invention. These fatty substances are preferably hydrocarbonaceous compounds (mainly comprising carbon and hydrogen atoms and optionally ester groups), optionally of polymer type; they can also be chosen from silicone and/or fluorinated compounds; they can also be provided in the form of a mixture of hydrocarbonaceous and/or silicone and/or fluorinated compounds. In the case of a mixture of various pasty fatty substances, predominantly hydrocarbonaceous pasty compounds are preferably used.

Mention may be made, among the pasty compounds which can be used in the composition according to the invention, of lanolins and lanolin derivatives, such as acetylated lanolins or oxypropyleneated lanolins or isopropyl lanolate, having a viscosity of 18 to 21 Pa·s, preferably 19 to 20.5 Pa·s, and/or a melting point of 30 to 55°C, and their mixtures. Use may also be made of esters of fatty acids or of fatty alcohols, in particular those having 20 to 65 carbon atoms (melting point of the order of 20 to 35°C and/or viscosity at 40°C ranging from 0.1 to 40 Pa·s), such as tri-isostearyl or cetyl citrate; arachidyl propionate; poly(vinyl laurate); cholesterol

esters, such as triglycerides of vegetable origin, for example hydrogenated vegetable oils, viscous polyesters, such as poly(12-hydroxystearic acid), and their mixtures. Use may be made, as triglycerides of vegetable origin, of derivatives of hydrogenated castor oil, such as "Thixinr" from Rheox.

Mention may also be made of silicone pasty fatty substances, such as polydimethylsiloxanes (PDMSS) having pendent chains of the alkyl or alkoxy type having from 8 to 24 carbon atoms and a melting point of 20-55°C, such as stearyl dimethicones, in particular those sold by Dow Corning under the trade names of DC2503 and D 25514, and their mixtures.

The pasty fatty substance or substances can be present in a proportion of 0.5 to 60% by weight with respect to the total weight of the composition, preferably in a proportion of 2-45% by weight and more preferably still in a proportion of 5-30% by weight in the composition.

The composition according to the invention may also comprise one or more cosmetically acceptable (acceptable tolerance, toxicology and feel) organic solvents. These solvents may be generally present in a content ranging from 0 to 90%, preferably from 0.1 to 90%, more preferably from 10% to 90% and better still

from 30% to 90% by weight, relative to the total weight of the composition.

As solvents that may be used in the composition of the invention, mention may be made, besides the hydrophilic organic solvents mentioned above, of ketones that are liquid at room temperature such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone and acetone; propylene glycol ethers that are liquid at room temperature, such as propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, and dipropylene glycol mono-n-butyl ether; short-chain esters (containing from 3 to 8 carbon atoms in total), such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, n-butyl acetate and isopentyl acetate; ethers that are liquid at room temperature, such as diethyl ether, dimethyl ether or dichlorodiethyl ether; alkanes that are liquid at room temperature, such as decane, heptane, dodecane, isododecane and cyclohexane; aromatic cyclic compounds that are liquid at room temperature, such as toluene and xylene; aldehydes that are liquid at room temperature, such as benzaldehyde and acetaldehyde, and mixtures thereof.

For the purposes of the present invention, the term "wax" means a lipophilic compound that is solid at room temperature (25°C), which undergoes a

reversible solid/liquid change of state, and which has a melting point of greater than or equal to 30°C, which may be up to 120°C.

By bringing the wax to the liquid state (melting), it is possible to make it miscible with the oils possibly present and to form a microscopically homogeneous mixture, but, on returning the temperature of the mixture to room temperature, recrystallization of the wax is obtained in the oils of the mixture. The melting point of the wax may be measured using a differential scanning calorimeter (DSC), for example the calorimeter sold under the name DSC 30 by the company Mettler.

The wax may also have a hardness ranging from 0.05 MPa to 15 MPa and preferably ranging from 6 MPa to 15 MPa. The hardness is determined by measuring the compressive force, measured at 20°C using the texturometer sold under the name TA-XT2i by the company Rheo, equipped with a stainless-steel cylinder 2 mm in diameter travelling at a measuring speed of 0.1 mm/second and penetrating the wax to a penetration depth of 0.3 mm.

The waxes may be hydrocarbon-based waxes, fluoro waxes and/or silicone waxes and may be of plant, mineral, animal and/or synthetic origin. In particular,

the waxes have a melting point of greater than 25°C and better still greater than 45°C.

As waxes that may be used in the composition of the invention, mention may be made of beeswax, carnauba wax or candellila wax, paraffin, microcrystalline waxes, ceresin or ozokerite, synthetic waxes, for instance polyethylene waxes or Fischer-Tropsch waxes, and silicone waxes, for instance alkyl or alkoxy dimethicones containing from 16 to 45 carbon atoms.

The gums are generally polydimethylsiloxanes (PDMSS) of high molecular weight or cellulose gums or polysaccharides, and the pasty substances are generally hydrocarbon-based compounds, for instance lanolins and derivatives thereof, or PDMSSs.

The nature and amount of the solid substances depend on the desired mechanical properties and textures. As a guide, the composition may contain from 0 to 50% by weight and better still from 1% to 30% by weight of waxes relative to the total weight of the composition.

The polymer may be combined with one or more auxiliary film-forming agents. Such a film-forming agent may be chosen from any compound known to those skilled in the art as being capable of satisfying the

desired function, and may be chosen especially from plasticizers and coalescers.

The composition according to the invention may also comprise one or more dyestuffs chosen from water-soluble dyes and pulverulent dyestuffs, for instance pigments, nacres and flakes that are well known to those skilled in the art. The dyestuffs may be present in the composition in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably from 0.01% to 30% by weight relative to the weight of the composition.

The term "pigments" should be understood as meaning white or coloured, mineral or organic particles of any shape, which are insoluble in the physiological medium and which are intended to colour the composition.

The term "nacres" should be understood as meaning iridescent particles of any shape, produced especially by certain molluscs in their shell, or alternatively synthesized.

The pigments may be white or coloured, and mineral and/or organic. Among the mineral pigments that may be mentioned are titanium dioxide, optionally surface-treated, zirconium oxide or cerium oxide, and also zinc oxide, iron oxide (black, yellow or red) or chromium oxide, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue, and metal powders, for instance aluminium powder or copper powder. Among

the organic pigments that may be mentioned are carbon black, pigments of D & C type, and lakes based on cochineal carmine or on barium, strontium, calcium or aluminium.

Mention may also be made of pigments with an effect, such as particles comprising a natural or synthetic, organic or mineral substrate, for example glass, acrylic resins, polyester, polyurethane, polyethylene terephthalate, ceramics or aluminas, the said substrate being uncoated or coated with metal substances, for instance aluminium, gold, silver, platinum, copper or bronze, or with metal oxides, for instance titanium dioxide, iron oxide or chromium oxide, and mixtures thereof.

The nacreous pigments may be chosen from white nacreous pigments such as mica coated with titanium or with bismuth oxychloride, coloured nacreous pigments such as titanium mica coated with iron oxides, titanium mica coated especially with ferric blue or chromium oxide, titanium mica coated with an organic pigment of the abovementioned type and also nacreous pigments based on bismuth oxychloride. Interference pigments, especially liquid-crystal pigments or multilayer pigments, may also be used.

The water-soluble dyes are, for example, beetroot juice or methylene blue.

The composition according to the invention may also comprise one or more fillers, especially in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably ranging from 0.01% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition. The term "fillers" should be understood as meaning colourless or white, mineral or synthetic particles of any shape, which are insoluble in the medium of the composition, irrespective of the temperature at which the composition is manufactured. These fillers serve especially to modify the rheology or the texture of the composition.

The fillers may be mineral or organic in any form, platelet-shaped, spherical or oblong, irrespective of the crystallographic form (for example leaflet, cubic, hexagonal, orthorhombic, etc.). Mention may be made of talc, mica, silica, kaolin, polyamide (Nylon®) powders (Orgasol® from Atochem), poly-β-alanine powder and polyethylene powder, powders of polytetrafluoroethylene polymers (Teflon®), lauroyllysine, starch, boron nitride, hollow polymer microspheres such as those of polyvinylidene chloride/acrylonitrile, for instance Expancel® (Nobel Industrie) or acrylic acid copolymers (Polytrap® from the company Dow Corning) and silicone resin microbeads (for example Tospearls® from Toshiba), elastomeric

polyorganosiloxane particles, precipitated calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow silica microspheres (Silica Beads® from Maprecos), glass or ceramic microcapsules, and metal soaps derived from organic carboxylic acids containing from 8 to 22 carbon atoms and preferably from 12 to 18 carbon atoms, for example zinc, magnesium or lithium stearate, zinc laurate or magnesium myristate.

The composition according to the invention may also contain ingredients commonly used in cosmetics, such as vitamins, thickeners, trace elements, softeners, sequestering agents, fragrances, acidifying or basifying agents, preserving agents, sunscreens, surfactants, antioxidants, agents for preventing hair loss, antidandruff agents and propellants, or mixtures thereof.

Needless to say, a person skilled in the art will take care to select this or these optional additional compound(s), and/or the amount thereof, such that the advantageous properties of the corresponding composition according to the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition.

The composition according to the invention may especially be in the form of a suspension, a

dispersion, a solution, a gel, an emulsion, especially an oil-in-water (O/W) emulsion, a water-in-oil (W/O) emulsion or a multiple emulsion (W/O/W or polyol/O/W or O/W/O emulsion), in the form of a cream, a mousse, a dispersion of vesicles, especially of ionic or nonionic lipids, a two-phase or multi-phase lotion, a spray, a powder, a paste, especially a soft paste (especially a paste with a dynamic viscosity at 25°C of about from 0.1 to 40 Pa.s under a shear rate of 200 s⁻¹, after measurement for 10 minutes in cone/plate geometry). The composition may be anhydrous; for example, it may be an anhydrous paste.

A person skilled in the art may select the appropriate presentation form, and also the method for preparing it, on the basis of his general knowledge, taking into account firstly the nature of the constituents used, especially their solubility in the support, and secondly the intended application for the composition.

The composition according to the invention may be a makeup composition, for instance complexion products (foundations), makeup rouges, eyeshadows, lipcare products, concealer products, blushers, mascaras, eyeliners, eyebrow makeup products, lip pencils or eye pencils, nailcare products, such as nail

varnishes, body makeup products, and hair makeup products (mascara).

When the composition according to the invention is a complexion product, then it comprises preferably a polymer according to the first embodiment as described above, especially a polymer comprising a block having a glass temperature ranging from 50 °C to 100 °C and a block having a glass temperature from -100 °C to 0 °C. Preferably, the block polymer is chosen among the block polymers described in the third and eighth variants of the first embodiment, as described above.

The composition according to the invention may also be a care product for body and facial skin, especially an antisun product or a skin colouring product (such as a self-tanning product).

The composition according to the invention may also be a haircare product, especially for holding the hairstyle or shaping the hair. The hair compositions are preferably shampoos, hair setting gels and lotions, blow-drying lotions and fixing and styling compositions.

The examples that follow illustrate, in a non-limiting manner, the compositions comprising the polymer according to the invention.

The amounts are expressed in grams.

Example 17: Nail varnish

A nail varnish having the composition below was prepared:

Polymer of Example 1	23.8 g AM
Butyl acetate	24.99 g
Isopropanol	10.71 g
Hexylene glycol	2.5 g
DC Red 7 Lake	1 g
Hectorite modified with stearyltrimethylbenzylammonium chloride (Bentone® 27V from Elementis)	1.3 g
Ethyl acetate	qsp 100

After application to the nails, this varnish was considered as having very good staying power and impact strength properties.

Example 18: Mascara composition

A mascara having the composition below was prepared:

Beeswax	8 g
Paraffin wax	3 g
Carnauba wax	6 g
Hectorite modified with distearyltrimethylbenzylammonium chloride (Bentone® 38V from Elementis)	5.3 g
Propylene carbonate	1.7 g

Filler	1 g
Pigments	5 g
Polymer of Example 4	12 g AM
Isododecane	qs 100

The staying power of the mascara film, after application to the eyelashes, was considered as being very satisfactory.

Example 19: Mascara composition

A mascara having the composition below was prepared:

Beeswax	8 g
Paraffin wax	3 g
Carnauba wax	6 g
Hectorite modified with distearyldimethylbenzylammonium chloride (Bentone® 38V from Elementis)	5.3 g
Propylene carbonate	1.7 g
Filler	1 g
Pigments	5 g
Polymer of Example 7	12 g AM
Isododecane	qs 100

The staying power of the mascara film, after application to the eyelashes, was considered as being very satisfactory.

Example 20: Lipstick in stick form

The lipstick composition below is prepared:

Polyethylene wax	15%
Polymer of Example 5	10% AM
Hydrogenated polyisobutene (Parleam from Nippon Oil Fats)	26%
Isododecane	qs 100
Pigments	8.6%

The film of composition obtained after application to the lips shows good staying power properties.

Example 21: W/O foundation

A foundation composition comprising the compounds below is prepared:

Phase A Cetyltrimethicone copolyol

(Abil EM 90 from the company

Goldschmidt) 3 g

Isostearyl diglyceryl succinate

(Imwitor 780K from the company

Condea) 0.6 g

Isododecane 18.5 g

Mixture of pigments (hydrophobic

titanium oxides and iron oxides) 10 g

Polymer of Example 5 8.7 g AM

Polyamide powder (Nylon-12 from

Dupont de Nemours) 8 g

Fragrance 0.5 g

Phase B Water qs 100

Magnesium sulphate	0.7 g
Preserving agent (methyl paraben)	0.2 g
Phase C Water	2 g
Preserving agent (diazolinylurea)	0.25 g

Example 22: Nail varnish

Polymer of Example 12	23.8 g	AM
Butyl acetate	24.99 g	
Isopropanol	10.71 g	
Hexylene glycol	2.5 g	
DC Red 7 Lake	1 g	
Hectorite modified with stearyldimethylbenzylammonium chloride (Bentone® 27V from Elementis)	1.3 g	
Ethyl acetate	qs	100 g

Example 23: Mascara composition

Beeswax	8 g	
Paraffin wax	3 g	
Carnauba wax	6 g	
Hectorite modified with distearyl- dimethylbenzylammonium chloride (Bentone® 38V from Elementis)	5.3 g	
Propylene carbonate	1.7 g	
Filler	1 g	
Pigments	5 g	
Polymer of Example 14	12 g	AM
Isododecane	qs	100

Example 24: Lipstick in stick form

Polyethylene wax	15%
Polymer of Example 13	10% AM
Hydrogenated polyisobutene (Parleam from Nippon Oil Fats)	26%
Isododecane	qs 100
Pigments	8.6%

Example 25: W/O foundation

Phase A Cetyltrimethicone copolyol (Abil EM 90 from the company Goldschmidt)	3 g
Isostearyl diglyceryl succinate (Imwitor 780K from the company Condea)	0.6 g
Isododecane	18.5 g
Mixture of pigments (hydrophobic titanium oxides and iron oxides)	10 g
Polymer of Example 15	8.7 g AM
Polyamide powder (Nylon-12 from Dupont de Nemours)	8 g
Fragrance	0.5 g
Phase B Water	qs 100
Magnesium sulphate	0.7 g
Preserving agent (methyl paraben)	0.2 g
Phase C Water	2 g
Preserving agent (diazolinylurea)	0.25 g

Example 26: W/O foundation

Phase A Mixture of oxypropylated
oxyethylated dimethylpolysiloxane
and of cyclodimethylpentasiloxane
(85/15)

(Abil EM 97 from the company
Goldschmidt) 1,8 g

Isostearyl diglyceryl succinate
(Imwitor 780K from the company
Condea) 0.6 g

Cyclopentadimethylsiloxane 6 g

Isododecane qsp 100 g

Mixture of pigments (hydrophobic
titanium oxides and iron oxides) 10 g

Polymer of Example 4 2,1 g AM

Polyamide powder (Nylon-12 from
Dupont de Nemours) 8 g

Phase B Water 41.4 g

Magnesium sulphate 0,7 g

Preserving agent 0.3 g

Example 27: W/O foundation

Phase A Mixture of oxypropylated
oxyethylated dimethylpolysiloxane
and of cyclodimethylpentasiloxane
(85/15)

(Abil EM 97 from the company
Goldschmidt) 1,8 g

Isostearyl diglyceryl succinate
(Imwitor 780K from the company
Condea) 0.6 g

Cyclopentadimethylsiloxane 6 g

Isododecane qsp 100 g

Mixture of pigments (hydrophobic
titanium oxides and iron oxides) 10 g

Polymer of Example 10 2,1 g AM

Polyamide powder (Nylon-12 from
Dupont de Nemours) 8 g

Phase B Water 41.4 g

Magnesium sulphate 0,7 g

Preserving agent 0.3 g

CLAIMS

1. Polymer comprising at least a first block and at least a second block that are incompatible with each other and that have different glass transition temperatures (Tg), the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block and the said polymer having a polydispersity index I of greater than 2.

2. Polymer according to the preceding claim, characterized in that the first block is chosen from:

- a) a block with a Tg of greater than or equal to 40°C,
- b) a block with a Tg of less than or equal to 20°C,
- c) a block with a Tg of between 20 and 40°C,

and
the second block is chosen from a category a), b) or c) that is different from the first block.

3. Polymer according to Claim 1 or 2, characterized in that the block with a Tg of greater than or equal to 40°C is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

4. Polymer according to the preceding claim, characterized in that the monomers whose corresponding

homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from the following monomers:

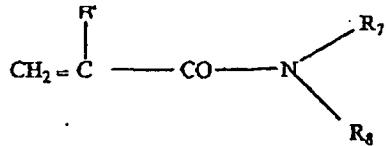
- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$

in which R_1 represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or R_1 represents a C_4 to C_{12} cycloalkyl group,

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$

in which R_2 represents a C_4 to C_{12} cycloalkyl group such as isobornyl acrylate or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which R_7 and R_8 , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group with 1 to 12 carbon atoms such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isoctyl or isononyl group; or R_7 represents H and R_8 represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and R' denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

5. Polymer according to Claim 3 or 4, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of

greater than or equal to 40°C are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

6. Polymer according to Claim 2, characterized in that the block with a Tg of less than or equal to 20°C is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

7. Polymer according to Claim 6, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 representing a linear or branched C₁ to C₁₂ unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$, R_4 representing a linear or branched C₆ to C₁₂ unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- vinyl esters of formula $R_5-\text{CO-O-CH} = \text{CH}_2$

in which R₅ represents a linear or branched C₄ to C₁₂ alkyl group;

- C₄ to C₁₂ alcohol and vinyl alcohol ethers;
- N-(C₄ to C₁₂)alkyl acrylamides, such as

N-octylacrylamide;

- and mixtures thereof.

8. Polymer according to Claim 6 or 7, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group.

9. Polymer according to Claim 2, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of between 20 and 40°C.

10. Polymer according to Claim 9, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C.

11. Polymer according to Claim 9 or 10,
characterized in that the block with a Tg of between 20
and 40°C is totally or partially derived from monomers
chosen from methyl methacrylate, isobornyl acrylate,
isobornyl methacrylate, trifluoroethyl methacrylate,
butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures
thereof.

12. Polymer comprising at least a first
block and at least a second block that are incompatible
with each other, the first block having a glass
transition temperature (Tg) of greater than or equal to
40°C, and the second block having a glass transition
temperature of less than or equal to 20°C, the said
first and second blocks being linked together via an
intermediate segment comprising at least one
constituent monomer of the first block and at least one
constituent monomer of the second block and the said
polymer having a polydispersity index I of greater than
2.

13. Polymer according to the preceding claim,
characterized in that the first block is totally or
partially derived from one or more monomers which are
such that the homopolymer prepared from these monomers
has a glass transition temperature of greater than or
equal to 40°C.

14. Polymer according to Claim 12,

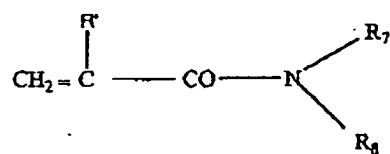
characterized in that the first block is a copolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

15. Polymer according to Claim 13 or 14,
characterized in that the monomers whose corresponding
homopolymer has a glass transition temperature of
greater than or equal to 40°C are chosen from the
following monomers:

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$
in which R_1 represents a linear or branched
unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon
atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl
group or R_1 represents a C_4 to C_{12} , cycloalkyl group,

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$
in which R_2 represents a C_4 to C_{12} cycloalkyl group such
as isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which R₁ and R₈, which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group with 1 to 12 carbon atoms such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isoocetyl or

isononyl group; or R₇ represents H and R₈ represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and R' denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

.16. Polymer according to one of Claims 13 to 15, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

17. Polymer according to one of Claims 12 to 16, characterized in that the proportion of the first block ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70%, by weight of the polymer.

18. Polymer according to one of Claims 12 to 17, characterized in that the second block is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

19. Polymer according to one of Claims 12 to 18, characterized in that the second block is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a

glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

20. Polymer according to Claim 18 or 19, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 representing a linear or branched C_1 to C_{12} unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;
- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = C(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$, R_4 representing a linear or branched C_6 to C_{12} unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;
- vinyl esters of formula $R_5-\text{CO-O-CH} = \text{CH}_2$ in which R_5 represents a linear or branched C_4 to C_{12} alkyl group;
- C_4 to C_{12} alcohol and vinyl alcohol ethers;
- $N-(C_4$ to $C_{12})$ alkyl acrylamides, such as N-octylacrylamide;
- and mixtures thereof.

21. Polymer according to one of Claims 18 to 20, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group.

22. Polymer according to one of Claims 12 to 21, characterized in that the proportion of the second block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 5% to 75%, better still from 15% to 50% and even better still from 25% to 45%, by weight of the polymer.

23. Polymer comprising at least a first block and at least a second block that are incompatible with each other, the first block having a glass transition temperature (Tg) of between 20 and 40°C and the second block having a glass transition temperature of less than or equal to 20°C or a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block and the said polymer having a polydispersity index I of greater than 2.

24. Polymer according to the preceding claim, characterized in that the first block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of between 20 and 40°C.

25. Polymer according to Claim 23 or 24, characterized in that the first block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C.

26. Polymer according to one of Claims 23 to 25, characterized in that the first block with a Tg of between 20 and 40°C is derived from monomers chosen from methyl methacrylate, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, butyl acrylate and 2-ethyl hexyl acrylate and mixtures thereof.

27. Polymer according to one of Claims 23 to 26, characterized in that the proportion of the first block with a Tg of between 20 and 40°C ranges from 10% to 85%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

28. Polymer according to any one of Claims 23 to 27, characterized in that the second block

has a Tg of greater than or equal to 40°C and is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

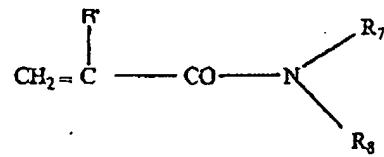
29. Polymer according to any one of Claims 23 to 28, characterized in that the second block has a Tg of greater than or equal to 40°C and is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

30. Polymer according to one of Claims 27 to 29, characterized in that the monomers whose corresponding polymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from the following monomers:

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$
in which R₁ represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or R₁ represents a C₄ to C₁₂ cycloalkyl group,

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$
in which R₂ represents a C₄ to C₁₂ cycloalkyl group such as isobornyl acrylate or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which R₇ and R₈, which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group with 1 to 12 carbon atoms such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isoheptyl, isoocetyl or isononyl group; or R₇ represents H and R₈ represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and R' denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

31. Polymer according to one of Claims 27 to 30, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

32. Polymer according to one of Claims 28 to 31, characterized in that the proportion of the second block with a Tg of greater than or equal to 40°C ranges from 10% to 85%, preferably from 20% to 70% and better still from 30% to 70%, by weight of the polymer.

33. Polymer according to one of Claims 23 to 27, characterized in that the second block has a Tg of less than or equal to 20°C and is totally or partially derived from one or more monomers which are such that

the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

34. Polymer according to one of Claims 23 to 27, characterized in that the second block has a Tg of less than or equal to 20°C and is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

35. Polymer according to Claim 33 or 34, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 representing a linear or branched C_1 to C_{12} unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$, R_4 representing a linear or branched C_6 to C_{12} unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- vinyl esters of formula $R_5-\text{CO-O-CH} = \text{CH}_2$

in which R₅ represents a linear or branched C₄ to C₁₂ alkyl group;

- C₄ to C₁₂ alcohol and vinyl alcohol ethers;

- N-(C₄ to C₁₂)alkyl acrylamides, such as

N-octylacrylamide;

- and mixtures thereof.

36. Polymer according to one of Claims 33 to 35, characterized in that the monomers whose homopolymers have glass transition temperatures of less than or equal to 20°C are chosen from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group.

37. Polymer according to one of Claims 33 to 36, characterized in that the proportion of the block with a glass transition temperature of less than or equal to 20°C ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70%, by weight of the polymer.

38. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that the first block and/or the second block comprises at least one additional monomer.

39. Polymer according to Claim 38, characterized in that the additional monomer is chosen from hydrophilic monomers and ethylenically unsaturated

monomers comprising one or more silicon atoms, and mixtures thereof.

40. Polymer according to Claim 38 or 39, characterized in that the additional monomer is chosen from:

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one carboxylic or sulphonic acid function,
- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ in which R_6 represents a linear or branched alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups (for instance 2-hydroxypropyl methacrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate) and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as trifluoroethyl methacrylate,
- methacrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$, R_9 representing a linear or branched C_6 to C_{12} alkyl group in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S are optionally intercalated, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms (Cl, Br, I or F);
- acrylates of formula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, R_{10} representing a linear or branched C_1 to C_{12} alkyl group substituted with one or more

substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms (Cl, Br, I and F), such as 2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate, or R₁₀ represents a (C₁-C₁₂)alkyl-O-POE (polyoxyethylene) with repetition of the oxyethylene unit from 5 to 30 times, for example methoxy-POE, or R₁₀ represents a polyoxyethylenated group comprising from 5 to 30 ethylene oxide units,
- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one tertiary amine function,
and mixtures thereof.

41. Polymer according to one of Claims 38 to 40, characterized in that the additional monomer(s) is (are) chosen from acrylic acid, methacrylic acid and trifluoroethyl methacrylate, and mixtures thereof.

42. Polymer according to one of Claims 38 to 41, characterized in that the additional monomer(s) represent(s) from 1% to 30% by weight relative to the total weight of the first and/or second blocks.

43. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that each of the first and second blocks comprises at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters and eventually at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid and mixtures thereof.

44. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that each of the first and second blocks is totally derived from at least one monomer chosen from acrylic acid, (meth)acrylic acid, and eventually at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid and mixtures thereof.

45. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that the difference between the glass transition temperatures (T_g) of the first and second blocks is greater than 10°C , better still greater than 20°C , preferably greater than 30°C and better still greater than 40°C .

46. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that the intermediate block has a glass transition temperature that is between the glass transition temperatures of the first and second blocks.

47. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that it has a polydispersity index of greater than or equal to 2.5 and preferably greater than or equal to 2.8.

48. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that it has a polydispersity index of between 2.8 and 6.

49. Polymer according to one of the preceding claims, the weight-average mass (M_w) of which is less than or equal to 300 000.

50. Polymer according to one of the preceding claims, the weight-average mass (M_w) of which ranges from 35 000 to 200 000 and better still from 45 000 to 150 000.

51. Polymer according to one of the preceding claims, the number-average mass (M_n) of which is less than or equal to 70 000.

52. Polymer according to one of the preceding claims, the number-average mass (M_n) of which ranges from 10 000 to 60 000 and better still from 12 000 to 50 000.

53. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that it is not soluble to an active material content of at least 1% by weight in water or in a mixture of water and of linear or branched lower monoalcohols having from 2 to 5 carbon atoms, without pH modification at room temperature (25°C).

54. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that it is not an elastomer.

55. Polymer according to one of the preceding claims, characterized in that it is a film-forming linear block ethylene polymer.

56. Process for preparing a polymer according to one of the preceding claims, comprising the following steps:

- a portion of the polymerization solvent is introduced into a suitable reactor and heated until the adequate temperature for the polymerization is reached,
- once this temperature is reached, the constituent monomers of the first block are introduced in the presence of an polymerization initiator,
- after a time T corresponding to a maximum degree of conversion of 90%, the constituent monomers of the second block and the rest of the polymerization solvent are introduced,
- the mixture is left to react for a time T', after which the mixture is cooled to room temperature,
- the polymer dissolved in the polymerization solvent is obtained.

57. Process according to the preceding claim, characterized in that the polymerization temperature is 60-120°C.

58. Cosmetic composition, characterized in that it comprises a polymer according to any one of Claims 1 to 55.

59. Cosmetic composition according to the preceding claim, characterized in that it comprises from 0.1% to 60% by weight, preferably from 5% to 50% by weight and more preferably from 10% to 40% by weight of polymer active material.

60. Composition according to Claim 58 or 59, characterized in that it comprises a physiologically acceptable medium.

61. Composition according to any one of Claims 58 to 60, characterized in that the physiologically acceptable medium comprises a hydrophilic medium comprising water and mixtures of water and of hydrophilic organic solvent(s), such as alcohols and especially linear or branched lower monoalcohols containing from 2 to 5 carbon atoms, for instance ethanol, isopropanol or n-propanol, and polyols, for instance glycerol, diglycerol, propylene glycol, sorbitol or pentylene glycol, and polyethylene glycols.

62. Cosmetic composition according to one of Claims 58 to 61, characterized in that it also comprises a fatty phase composed of fatty substances

that are liquid or solid at room temperature, of animal, plant, mineral or synthetic origin.

63. Composition according to any one of Claims 58 to 62, characterized in that it also comprises one or more cosmetically acceptable organic solvents.

64. Cosmetic composition according to any one of Claims 58 to 63, characterized in that it also comprises one or more auxiliary film-forming agents chosen from plasticizers and coalescers.

65. Cosmetic composition according to any one of Claims 58 to 64, characterized in that it also comprises one or more dyestuffs chosen from water-soluble dyes and pulverulent dyestuffs, such as pigments, nacres and flakes.

66. Composition according to any one of Claims 58 to 65, characterized in that it also comprises fillers.

67. Cosmetic composition according to any one of Claims 58 to 66, characterized in that it also comprises one or more ingredients chosen from vitamins, thickeners, trace elements, softeners, sequestering agents, fragrances, acidifying or basifying agents, preserving agents, sunscreens, surfactants, antioxidants, agents for preventing hair loss,

antidandruff agents and propellants, and mixtures thereof.

68. Cosmetic composition according to any one of Claims 58 to 67, characterized in that it is in the form of a suspension, a dispersion, a solution, a gel, an emulsion, especially an oil-in-water (O/W) emulsion, a water-in-oil (W/O) emulsion or a multiple emulsion (W/O/W or polyol/O/W or O/W/O emulsion), in the form of a cream, a mousse, a dispersion of vesicles, especially of ionic or nonionic lipids, a two-phase or multi-phase lotion, a spray, a powder, or a paste, especially a soft paste or an anhydrous paste.

69. Cosmetic composition according to any one of Claims 58 to 68, characterized in that it is a makeup or care composition for keratin materials.

70. Cosmetic composition according to any one of Claims 58 to 68, characterized in that it is a haircare product.

71. Composition according to one of Claims 58 to 69, characterized in that it is a nail varnish.

72. Composition according to one of Claims 58 to 69, characterized in that it is a lip makeup product.

73. Composition according to one of
Claims 58 to 69, characterized in that it is an eye
makeup product.

74. Composition according to one of
Claims 58 to 69, characterized in that it is a makeup
product for the complexion.

75. Composition according to the preceding claim,
characterized in that the block polymer comprises a
block having a glass temperature ranging from 50 °C to
100 °C and a block having a glass temperature ranging
from - 100 °C to 0 °C.

76. Composition according to claim 74,
characterized in that the block polymer is chosen
among :

(i) the block polymer comprising :

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer, and

(ii) the block polymer comprising :

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 60 to 90°C, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

77. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises an additional film-forming polymer.

78. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a fatty substance which is solid at room temperature and chosen among the waxes, the pasty fatty substances and the gums, and mixtures thereof.

79. Cosmetic process for making up or caring for keratin materials, comprising the application to the keratin materials of a cosmetic composition according to one of Claims 58 to 78.

80. Use of a polymer according to any one of Claims 1 to 57, in a cosmetic composition, as an agent for improving the staying power of the said composition.

81. Use of a polymer according to any one of
Claims 1 to 57, in a composition with improved staying
power properties.

1. ABSTRACT

The present invention relates to novel block polymers of specific structure.

The invention also relates to cosmetic compositions comprising such polymers.

2. Representative Drawing

None